



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

UNIVERSIDADE DO PORTO

FACULDADE DE ENGENHARIA

Desenvolvimento do Método de Elementos Finitos Móveis para a Simulação de Processos

Jaime Duarte Rodrigues

Orientador: Maria do Carmo Coimbra

Co-Orientador: Alírio E. Rodrigues

Dissertação submetida à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química e Biológica

Setembro 2010



Programa Operacional Ciência e Inovação 2010
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



RESUMO

Uma das ferramentas mais poderosas e versáteis de simulação computacional é o Método dos Elementos Finitos. Neste trabalho, aplicamos esta técnica de resolução numérica de equações às derivadas parciais a modelos que descrevem processos de separação em Engenharia Química.

Nos problemas evolutivos a uma variável de espaço, surgem muitas vezes frentes móveis ou frentes abruptas. Assim, optamos por uma versão daquele método designada por Método dos Elementos Finitos Móveis. Nesta abordagem, as malhas espaciais acompanham a evolução da solução para melhor representar as regiões críticas. Esta representação consiste numa aproximação local à custa de polinómios interpoladores de Lagrange de grau arbitrário. Com vista a alargar o leque de aplicações, apresentamos duas novas formulações do Método dos Elementos Finitos Móveis (MEFM).

A primeira formulação aplica-se a problemas de Stefan com fronteiras internas móveis. Para estes problemas multifase calculamos as posições de todas as interfaces móveis ao longo do tempo, conjuntamente com a solução. Admitimos ainda condições de fronteira do tipo não linear nessas interfaces móveis.

A segunda formulação aplica-se a problemas evolutivos do tipo 1D+1D. Nestes problemas estão presentes duas escalas espaciais, uma macro-escala e uma micro-escala, cuja ligação ocorre na fronteira do domínio da micro-escala. Apesar de o domínio espacial de um problema 1D+1D ser bidimensional, a sua estrutura específica permite a formulação de um código numérico baseado no MEFM a 1D.

Em todos os problemas estudados consideramos malhas espaciais independentes e os sistemas de equações diferenciais ordinárias resultantes da discretização espacial são resolvidos com um integrador stiff.

Com as nossas propostas de resolução numérica, obtemos soluções precisas e de forma eficiente, donde podemos concluir que desenvolvemos ferramentas numéricas efectivas de análise e resolução de um leque variado de problemas de Engenharia Química.

ABSTRACT

One of the most powerful and versatile tools for computer simulation is the Finite Elements Method. In this paper, we apply this technique of numerical resolution of partial differential equations to models that describe separation processes in Chemical Engineering.

In problems with one space variable often emerge moving fronts or steep fronts. Therefore we choose a version of that method called Moving Finite Elements Method. In this approach, the spatial meshes follow the evolution of the solution in order to represent well the critical regions. This representation consists of a local approach using Lagrange interpolation polynomials of arbitrary degree. Aiming to expand the range of applications, we present two new formulations of the Moving Finite Elements Method.

The first formulation applies to Stefan problems with moving internal boundaries. For these multiphase problems we determine the positions of all moving interfaces along time, together with the solution. We admit non-linear boundary conditions at these moving interfaces.

The second formulation applies to evolutive problems of the kind 1D+1D. There are two spatial scales, a macro-scale and a micro-scale, and they link at one of the boundaries of the micro-scale domain. Despite being 2D the spatial domain of a problem 1D+1D, its special structure allows the formulation of a numerical code based on the Moving Finite Elements Method 1D.

In all problems we consider independent spatial meshes and the systems of ordinary differential equations resulting from spatial discretization are solved with a stiff integrator.

With our numerical schemes, we efficiently obtain accurate solutions, hence we can conclude that our proposals are effective tools to analyze and solve problems in Chemical Engineering.

RÉSUMÉ

Un des outils les plus puissants et polyvalents pour la simulation computationnelle est la Méthode des Éléments Finis. Dans notre travail, nous appliquons cette technique de résolution numérique des équations aux dérivées partielles à des modèles qui décrivent les procédés de séparation en Génie Chimique.

Dans des problèmes à une variable d'espace apparaissent souvent des fronts mobiles ou des fronts en forte pente. C'est pourquoi nous avons choisi une version de cette méthode appelée la Méthode des Éléments Finis Mobiles (MEFM). Dans cette approche, les maillages d'espace suivent l'évolution de la solution afin de bien représenter les régions critiques. Cette représentation se compose d'une approximation locale par polynômes d'interpolation de Lagrange de degré arbitraire. Visant à étendre la gamme d'applications, nous présentons deux nouvelles formulations de la MEFM.

La première formulation s'applique aux problèmes de Stefan avec des frontières internes mobiles. Pour ces problèmes multiphasiques, nous déterminons, avec la solution, les positions de toutes les interfaces mobiles au long du temps. Nous admettons des conditions aux limites non linéaires à ces interfaces mobiles.

La deuxième formulation s'applique aux problèmes évolutives de type 1D+1D. Il ya deux échelles spatiales, une macro-échelle et une micro-échelle, et leur jonction se fait à l'une des limites du domaine de la micro-échelle. Malgré étant 2D le domaine spatial d'un problème 1D+1D, sa structure spéciale permet la formulation d'un code numérique basé sur la Méthode des Éléments Finis Mobiles 1D.

Dans tous les problèmes nous considérons maillages spatiales indépendantes et la solution des systèmes d'équations différentielles ordinaires résultant de la discrétisation spatiale é obtenue avec un intégrateur stiff.

Avec nos schémas numériques, nous obtenons des solutions précises de manière efficace, d'où nous pouvons conclure que nos propositions sont des outils efficaces pour analyser et résoudre des problèmes en Génie Chimique.

À minha família pela motivação e carinho, em especial,
ao meu filho Gil, à minha mulher Ana e aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, com todo o respeito, às pessoas que contribuíram para que este trabalho pudesse ser apresentado da melhor forma possível. As sugestões e as críticas ajudaram a desbloquear algumas situações e permitiram o avanço no trabalho. Assim, os meus agradecimentos vão em particular para:

A Professora Maria do Carmo Coimbra, pela orientação na área da Matemática e pela disponibilidade.

O Professor Alírio Rodrigues, pela orientação na área da Engenharia Química e pelas sugestões de novos problemas e aplicações.

Os colegas Félix Bernardo e Narciso Beça, pela ajuda nas questões de Informática.

A minha gratidão também para com a FCT, Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo suporte financeiro através de bolsa de doutoramento com a referência *SFRH/BD/30122/2006* (co-financiamento do Programa Operacional da Ciência e Inovação 2010 e do Fundo Social Europeu).

Conteúdo

1	Introdução	27
2	Método dos Elementos Finitos Móveis para problemas evolutivos com N fronteiras móveis	33
2.1	Introdução	33
2.2	Descrição do Método	34
2.2.1	Sistemas de equações às derivadas parciais	34
2.2.2	Discretização espacial	36
2.2.3	Condições de fronteira do tipo não linear	40
2.2.4	Equações gerais do método	43
2.3	Implementação do MEFM	45
2.3.1	Integrador <i>LSODISE</i>	45
2.3.2	As outras subrotinas	46
2.3.2.1	Ficheiro <i>DADOS</i>	46
2.3.2.2	Módulo de parâmetros: <i>MODULE MYPARAM</i>	49
2.3.2.3	Subrotina <i>ENTRAS</i>	51

2.3.2.4	O PROGRAMA PRINCIPAL	51
2.3.2.5	Condições de fronteira: $BC1$, BCL , BCR , $BC2$. . .	52
2.3.2.6	Funções $F1$, $F2$ que definem as EDP's	52
2.3.2.7	Velocidades das fronteiras móveis: FCN	53
2.3.2.8	Derivadas não nulas das relações do tipo não linear: $FDPGM$	53
2.3.2.9	Coeficientes das derivadas temporais das relações não lineares: $COEF$	54
2.3.2.10	Matriz de massa: $ADDA$	55
2.3.2.11	Resíduos das EDO's: RES	55
2.3.2.12	Resíduos jacobianos das EDO's: $RESJAC$	56
2.3.3	Manual de utilização	56
2.4	Exemplos de Aplicação	58
2.4.1	Modelo do “núcleo decrescente” isotérmico (<i>Isothermal Shrinking Core Model</i>)	58
2.4.2	Modelo do “núcleo decrescente” não-isotérmico (<i>Non-Isothermal Shrinking Core Model</i>)	67
2.4.3	Reacção de caustificação (<i>Causticizing Reaction</i>)	77
2.4.4	Eléctrodos de hidretos (<i>Hydride Electrodes</i>)	86
2.4.5	Mudança de fase líquido-sólido	94
2.4.6	Modelo trifásico sólido-líquido-sólido	108
2.4.7	Inchamento da gordura na lã (<i>Swelling of Wool Grease</i>)	114

3	Método dos Elementos Finitos Móveis para problemas evolutivos com duas escalas (1D+1D)	125
3.1	Introdução	125
3.2	Formulação 1D+1D	126
3.3	Equações gerais do método	127
3.4	Implementação do MEFM	132
3.4.1	As subrotinas	136
3.4.1.1	Ficheiro <i>DADOS</i>	136
3.4.1.2	Módulo de parâmetros: <i>MODULE MYPARAM</i> . .	138
3.4.1.3	Subrotina <i>ENTRAS</i>	139
3.4.1.4	O <i>PROGRAMA PRINCIPAL</i>	139
3.4.1.5	Condição inicial: <i>CI</i>	140
3.4.1.6	Condições de fronteira: <i>BC1, BC2</i>	140
3.4.1.7	Funções <i>F1, F2</i> que definem as EDP's	141
3.4.1.8	Matriz de massa: <i>ADDA</i>	141
3.4.1.9	Resíduos das EDO's: <i>RES</i>	141
3.4.1.10	Resíduos jacobianos das EDO's: <i>RESJAC</i>	142
3.5	Exemplos de Aplicação	143
3.5.1	Leito fixo	143
3.5.2	Adsorção em leito fixo	156
3.5.3	Infiltração por vapor de carbono pirolítico (<i>Chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon</i>)	168

Lista de Figuras

- 2.1 Modelo do “núcleo” decrescente isotérmico: perfis de concentração adimensional do reagente A para os instantes em que a interface móvel x_c ocupa as posições adimensionais 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 0.9 e considerando os parâmetros $Da = 10^3$, $Bi_m = 10^3$, $\gamma = 10^3$ e $n = 1$ 65
- 2.2 Modelo do “núcleo” decrescente isotérmico: taxa de reacção adimensional na interface móvel em função do tempo (normalizado pelo tempo total de reacção) para $Da = 0.3$, $Da = 1$, $Da = 3$, $Da = 10$ e $Da = 100$, sendo os outros parâmetros $Bi_m = 10^3$, $\gamma = 10^3$ e $n = 1$ 66
- 2.3 Modelo do “núcleo” decrescente isotérmico: conversão adimensional na interface móvel em função do tempo (normalizado pelo tempo total de reacção) para $Da = 0.3$, $Da = 1$, $Da = 3$, $Da = 10$ e $Da = 100$, sendo os outros parâmetros $Bi_m = 10^3$, $\gamma = 10^3$ e $n = 1$ 66
- 2.4 Modelo do “núcleo” decrescente não-isotérmico: temperatura adimensional na fronteira móvel em função do tempo adimensional quando α toma os valores -3.8×10^3 , -3.8×10^4 , -3.8×10^5 , -3.8×10^6 , -1.5×10^7 , -3.8×10^7 , -5.0×10^7 , -6.5×10^7 e -7.5×10^7 e para os outros parâmetros fixados em $Bi_m = 10^3$, $Bi_h = 10^3$, $\beta = 20.9$, $\kappa = 1.4$, $n = 1$, $Da(\theta = 0) = 3.7 \times 10^8 \times e^{-20.9}$, $\gamma = 4.1 \times 10^{-4}$, $Fo_1 = 1$ e $Fo_2 = 1$ 74

- 2.5 Modelo do “núcleo” decrescente não-isotérmico: taxa de reacção adimensional ($Da \times y_3(x_c)$) na fronteira móvel em função do tempo adimensional quando α toma os valores -3.8×10^3 , -3.8×10^4 , -3.8×10^5 , -3.8×10^6 , -1.5×10^7 , -3.8×10^7 , -5.0×10^7 , -6.5×10^7 e -7.5×10^7 e para os outros parâmetros fixados em $Bi_m = 10^3$, $Bi_h = 10^3$, $\beta = 20.9$, $\kappa = 1.4$, $n = 1$, $Da(\theta = 0) = 3.7 \times 10^8 \times e^{-20.9}$, $\gamma = 4.1 \times 10^{-4}$, $Fo_1 = 1$ e $Fo_2 = 1$ 75
- 2.6 Modelo do “núcleo” decrescente não-isotérmico: posição adimensional da interface móvel x_c em função do tempo adimensional quando α toma os valores -3.8×10^3 , -3.8×10^6 e -3.8×10^7 e para os outros parâmetros fixados em $Bi_m = 10^3$, $Bi_h = 10^3$, $\beta = 20.9$, $\kappa = 1.4$, $n = 1$, $Da(\theta = 0) = 3.7 \times 10^8 \times e^{-20.9}$, $\gamma = 4.1 \times 10^{-4}$, $Fo_1 = 1$ e $Fo_2 = 1$ 75
- 2.7 Modelo do “núcleo” decrescente não-isotérmico: tempo total de reacção adimensional em função do calor de reacção adimensional α , $\alpha = \Delta HA^* C_{Ab}^n R_s / t_d k_2$ 76
- 2.8 Reacção de caustificação: esquema da reacção de caustificação na partícula esférica de raio R 77
- 2.9 Reacção de caustificação: perfis da concentração de OH^- (mol/l) na partícula para os instantes $t = 604s$, $t = 2396s$, $t = 2404s$, $t = 4196$, $t = 4204s$ e $t = 6000s$, considerando $De = 7.2 \times 10^{-12} m^2/s$, $K_{eq} = 50 mol/l$, $k_L = 5 \times 10^{-4} m/s$, $\epsilon = 0.1$, $R = \sqrt{10^{-9}} m$ e $C_{Ca(OH)_2} = 27 mol/l$, sendo x normalizada 83
- 2.10 Reacção de caustificação: perfis da concentração de CO_3^{2-} (mol/l) na partícula para os instantes $t = 604s$, $t = 2396s$, $t = 2404s$, $t = 4196$, $t = 4204s$ e $t = 6000s$, considerando $De = 7.2 \times 10^{-12} m^2/s$, $K_{eq} = 50 mol/l$, $k_L = 5 \times 10^{-4} m/s$, $\epsilon = 0.1$, $R = \sqrt{10^{-9}} m$ e $C_{Ca(OH)_2} = 27 mol/l$, sendo x normalizada 84

2.11	Reacção de caustificação: trajectórias (normalizadas) dos nós de separação para a concentração de CO_3^{2-} em função do tempo (s), considerando $De = 7.2 \times 10^{-12} m^2/s$, $K_{eq} = 50 mol/l$, $k_L = 5 \times 10^{-4} m/s$, $\epsilon = 0.1$, $R = \sqrt{10^{-9}} m$ e $C_{Ca(OH)_2} = 27 mol/l$	84
2.12	Reacção de caustificação: posição da interface móvel (normalizada) ao longo do tempo (s), considerando $De = 7.2 \times 10^{-12} m^2/s$, $K_{eq} = 50 mol/l$, $k_L = 5 \times 10^{-4} m/s$, $\epsilon = 0.1$, $R = \sqrt{10^{-9}} m$ e $C_{Ca(OH)_2} = 27 mol/l$	85
2.13	Eléctrodos de hidretos: esboço de um perfil da concentração de hidrogénio: a fase β é um círculo de raio r_α centrado na origem e a fase α é a coroa circular compreendida entre os raios r_α e r_0 , sendo r_0 o raio da partícula esférica	86
2.14	Eléctrodos de hidretos: posição adimensional da interface móvel em função do tempo (adimensional) para valores de densidade de corrente $\delta = 1$, $\delta = 2$, $\delta = 5$ e $\delta = 50$, sendo $\kappa = 0.1316$; comparação da solução numérica com a solução PSS	93
2.15	Eléctrodos de hidretos: concentração adimensional de hidrogénio na fase α com intensidade de corrente $\delta = 1$ e com $\kappa = 0.1316$, para $t = 0.5$, $t = 1.0$, $t = 1.5$, $t = 2.0$ e $t = 2.5$, sendo t adimensional e x normalizada	93
2.16	Mudança de fase líquido-sólido: erro absoluto no cálculo da posição adimensional da fronteira móvel em função do tempo adimensional, quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $y_1 = 1$ e sendo o parâmetro $\beta = 0.2$	100
2.17	Mudança de fase líquido-sólido: erro absoluto no cálculo da posição adimensional da fronteira móvel em função do tempo adimensional, quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $y_1 = 1$ e sendo o parâmetro $\beta = 2$	100

2.18	Mudança de fase líquido-sólido: posição adimensional da fronteira móvel em função do tempo adimensional, quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $y_1 = \exp(t) - 1$ e sendo o parâmetro $\beta = 1$	102
2.19	Mudança de fase líquido-sólido: erro absoluto no cálculo da temperatura adimensional no instante $t = 1$ em função da variável de espaço adimensional, quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $y_1 = \exp(t) - 1$ e sendo o parâmetro $\beta = 1$	102
2.20	Mudança de fase líquido-sólido: erro absoluto no cálculo da temperatura adimensional no instante $t = 1$ em função da variável de espaço adimensional, quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $\frac{\partial y_1}{\partial x} = -\exp(t)$ e sendo o parâmetro $\beta = 1$	104
2.21	Mudança de fase líquido-sólido: posição adimensional da fronteira móvel em função do tempo adimensional, quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $y_1 = 1 - 0.5 \sin(\pi t/2)$ e para os valores $\beta = 0.5$, $\beta = 1$ e $\beta = 5$	106
2.22	Mudança de fase líquido-sólido: temperatura adimensional em função da variável espaço normalizada (fase líquida), quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $y_1 = 1 - 0.5 \sin(\pi t/2)$ e para os instantes $t = 4$, $t = 5$, $t = 6$, $t = 7$ e $t = 8$	107
2.23	Modelo trifásico sólido-líquido-sólido: esboço do domínio do problema trifásico com as interfaces móveis $x_{c,1}(t)$ e $x_{c,2}(t)$	108
2.24	Modelo trifásico sólido-líquido-sólido: perfis de temperatura adimensional para os instantes $t = 0$, $t = 0.2$, $t = 0.4$, $t = 0.6$ e $t = 0.121$, sendo t adimensional	112

2.25	Modelo trifásico sólido-líquido-sólido: evolução da malha espacial adimensional ao longo do tempo adimensional com destaque para as trajectórias das interfaces (a traço contínuo); os coeficientes de penalização do movimento dos nós, $C_{1,1}^1$ e $C_{3,4}^1$, tomam o valor 10^{-5}	112
2.26	Modelo trifásico sólido-líquido-sólido: evolução da malha espacial adimensional ao longo do tempo adimensional com destaque para as trajectórias das interfaces (a traço contínuo); os coeficientes de penalização do movimento dos nós, $C_{1,1}^1$ e $C_{3,4}^1$, tomam o valor 10^{-2}	113
2.27	Inchamento da gordura na lâ: a componente inchada compreendida entre as duas interfaces $s(t)$ e $r(t)$ aumenta devido ao movimento das interfaces em sentidos opostos	114
2.28	Inchamento da gordura na lâ: posições adimensionais das interfaces móveis em função do tempo adimensional com $a = b = 1$ e difusão adimensional $D = 1$; comparação entre as soluções exacta, numérica e de estado pseudo estacionário (PSS)	121
2.29	Inchamento da gordura na lâ: posições adimensionais das interfaces móveis em função do tempo adimensional (com $a = b = 10$ e difusão adimensional $D = 1$; comparação entre as soluções exacta, numérica e de estado pseudo estacionário (PSS)	122
2.30	Inchamento da gordura na lâ: posições adimensionais das interfaces móveis em função do tempo adimensional com $a = b = 1, 10$ e difusão adimensional $D = 1$ (solução numérica)	122
2.31	Inchamento da gordura na lâ: posições adimensionais das interfaces móveis em função do tempo adimensional com difusão adimensional $D = 1$ e a e b com valores distintos (solução numérica)	123

2.32	Inchamento da gordura na lâ: humidade adimensional na fase intermédia no instante $t = 2$ com variável de espaço normalizada e para $a = b = 0.1$ e difusão adimensional $D = \exp(2y_2 - 2)$; comparação entre solução numérica e solução de estado pseudo estacionário (PSS)	123
2.33	Inchamento da gordura na lâ: humidade adimensional na fase intermédia no instante $t = 2$ com variável de espaço normalizada e para $a = b = 1, 10, 100$ e difusão adimensional $D = \exp(2y_2 - 2)$ (solução numérica)	124
2.34	Inchamento da gordura na lâ: humidade adimensional na fase intermédia no instante $t = 2$ com variável de espaço normalizada e para $a = b = 10$; comparação das soluções numéricas relativas a dois cenários de difusão adimensional, $D = 1$ e $D = \exp(2y_2 - 2)$	124
3.1	Duas escalas (1D+1D): macro-problema com 2 elementos finitos e 10 pontos interiores; o micro-problema número 15 corresponde ao terceiro ponto interior do segundo elemento finito do macro-domínio	135
3.2	Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 0$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.2$	149
3.3	Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 0.5$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.2$	150
3.4	Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 1$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.2$	150
3.5	Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 0$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.5$	151
3.6	Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 0.5$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.5$	151
3.7	Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 1$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.5$	152

3.8	Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 0$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.8$	152
3.9	Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 0.5$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.8$. . .	153
3.10	Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 1$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.8$	153
3.11	Leito fixo: perfis de concentrações adimensionais no leito e nas partículas no instante adimensional $t = 0.75$, $t = \nu\tau/L$, com $k = 0.2$	154
3.12	Leito fixo: perfis de concentrações adimensionais no leito e nas partículas no instante adimensional $t = 0.75$, $t = \nu\tau/L$, com $k = 0.5$	154
3.13	Leito fixo: perfis de concentrações adimensionais no leito e nas partículas no instante adimensional $t = 0.75$, $t = \nu\tau/L$, com $k = 0.8$	155
3.14	Leito fixo: posições normalizadas dos nós da malha no leito em função do tempo adimensional com $k = 0.8$	155
3.15	Adsorção em leito fixo: posições normalizadas dos nós da malha espacial no leito em função do tempo adimensional, se a malha inicial for constituída pelos nós $z = 0.05$, $z = 0.1$, $z = 0.2$, $z = 0.9$ e $z = 0.95$	164
3.16	Adsorção em leito fixo: posições normalizadas dos nós da malha espacial no leito em função do tempo adimensional, se a malha inicial for constituída pelos nós $z = 0.2$, $z = 0.4$, $z = 0.5$, $z = 0.6$ e $z = 0.8$	164
3.17	Adsorção em leito fixo: posições normalizadas dos nós da malha espacial no leito em função do tempo adimensional, se a malha inicial for constituída pelos nós $z = 0.1$, $z = 0.2$, $z = 0.4$, $z = 0.6$, $z = 0.8$ e $z = 0.9$	165
3.18	Adsorção em leito fixo: posições normalizadas dos nós da malha espacial no leito em função do tempo adimensional, se a malha inicial for constituída pelos nós $z = 0.143$, $z = 0.286$, 0.429 , 0.572 , $z = 0.715$ e $z = 0.858$	165

3.19	Adsorção em leito fixo: histórias de concentrações normalizadas em função do tempo adimensional à saída do leito, fazendo variar a capacidade (ξ) . . .	166
3.20	Adsorção em leito fixo: histórias de concentrações normalizadas em função do tempo adimensional à saída do leito, fazendo variar o número de unidades de transferência para a difusão no filme (N_f)	166
3.21	Adsorção em leito fixo: histórias de concentrações normalizadas em função do tempo adimensional à saída do leito, fazendo variar o número de unidades de transferência para a difusão nos poros (N_D)	167
3.22	Adsorção em leito fixo: histórias de concentrações normalizadas em função do tempo adimensional à saída do leito, fazendo variar o número de Peclet (P_e)	167
3.23	Carbono pirolítico: esquema simplificado do reactor com 5 poros	168
3.24	Carbono pirolítico: esquema do reactor de comprimento $100mm$ e com 5 poros; o diâmetro de cada poro é igual a $1mm$ e o comprimento é igual a $50mm$ ou $100mm$	169
3.25	Carbono pirolítico: esquema de um poro de diâmetro d_p^0 e com altura do depósito de carbono dada por $h(t, x)$	169
3.26	Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $750h$ com convecção no reactor $\nu = 0.1 \times 10^3 mm/s$	180
3.27	Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.1 \times 10^3 mm/s$	180
3.28	Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $750h$ com convecção no reactor $\nu = 0.05 \times 10^3 mm/s$	181
3.29	Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.05 \times 10^3 mm/s$	181

3.30	Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $750h$ com convecção no reactor $\nu = 0.05 \times 10^3 mm/s$	182
3.31	Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.05 \times 10^3 mm/s$	182
3.32	Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $750h$ com convecção no reactor $\nu = 0.1 \times 10^3 mm/s$	183
3.33	Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.1 \times 10^3 mm/s$	183
3.34	Carbono pirolítico: perfis de concentrações (mol/mm^3) das espécies gasosas no reactor ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.1 \times 10^3 mm/s$.	184
3.35	Carbono pirolítico: perfis de concentrações (mol/mm^3) das espécies gasosas no reactor ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.05 \times 10^3 mm/s$.	184

Capítulo 1

Introdução

Em ciência e em engenharia surgem problemas muito complexos, havendo necessidade de adoptar metodologias adequadas e de construir ferramentas que nos permitam analisar e resolver esses problemas. Para um dado problema começamos por definir um conjunto de equações matemáticas que traduzem aquele problema no seu todo ou em apenas em certas condições. A esse conjunto de leis chama-se modelo matemático. Se não for possível resolver esse modelo com as ferramentas que dispomos, então resolvemos um outro modelo que seja aproximado.

Nesta tese estudamos problemas de Engenharia que são descritos por equações às derivadas parciais do tipo:

$$\frac{\partial y_m}{\partial t} = f_{1,m} \left(x, t, \vec{y}, \frac{\partial \vec{y}}{\partial x} \right) \frac{\partial^2 y_m}{\partial x^2} + f_{2,m} \left(x, t, \vec{y}, \frac{\partial \vec{y}}{\partial x} \right)$$

e/ou

$$\frac{\partial y_m}{\partial t} = f_{2,m} (t, \vec{y})$$

sendo x e t as variáveis independentes de espaço e tempo e \vec{y} o vector das funções desconhecidas dessas variáveis, com a sua m -ésima componente $y_m \equiv y_m(x, t)$.

Nos nossos modelos estão traduzidos fenómenos como dinâmica de fluidos, transferência de massa entre gás-líquido e líquido-sólido, transferência de calor, difusão nos poros, reacção, etc. Combinando as equações descrevemos problemas de oxidação de metais, depósito de carbono, adsorção em leito fixo, mudança de fase, reacção de caustificação e “núcleo decrescente” ou “núcleo crescente”, entre outros.

A resolução de um modelo matemático passa pela elaboração de um conjunto de algoritmos que incorporam os métodos matemáticos desenvolvidos. Estes querem-se eficientes, no sentido que pretendemos boas soluções com custo numérico reduzido, ou seja, um tempo de processamento reduzido. Com o surgimento de processadores cada vez mais rápidos e com o desenvolvimento de infra-estruturas de super-computação nas quais vários processadores funcionam de modo coordenado por forma a maximizar o número de cálculos por unidade de tempo, é possível aplicar as ferramentas numéricas de cálculo a problemas cada vez mais complexos e ainda assim obter tempos de processamento aceitáveis.

Para resolver os problemas apresentados nesta tese, escolhemos uma das técnicas mais poderosas e versáteis de simulação computacional: o Método dos Elementos Finitos (MEF). O MEF é uma ferramenta numérica que permite resolver equações diferenciais às derivadas parciais (EDP's). Através do MEF é possível obter aproximações seccionalmente polinomais das soluções de problemas descritos por EDP's, sujeitos a determinadas condições iniciais e de fronteira.

Uma versão especial do MEF designada por Método dos Elementos Finitos Móveis (MEFM) foi apresentada por Miller e Miller (1981) e Miller (1981) para resolver problemas com uma variável de espaço, cujas soluções apresentavam frentes abruptas e/ou móveis. O MEFM baseia-se num princípio de mínimos quadrados (método de Galerkin) e permite que os nós espaciais se concentrem automaticamente nas regiões críticas e se movam com elas, numa adaptação contínua à solução do problema. O domínio espacial é discretizado e dessa discretização resulta um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's) no tempo para os nós e respectivas amplitudes. Esse sistema de EDO's é geralmente implícito, o que requer um integrador apropriado.

Portanto, com o MEFM dispomos simultaneamente de uma malha espacial adequada e de uma aproximação da solução definida nessa malha para cada instante de integração.

O MEFM tem vindo a ser estendido a outras classes de problemas, incluindo problemas de domínio espacial de dimensão superior a 1, como em Coimbra (2000) e Coimbra et al. (2003), onde o MEFM foi aplicado a problemas bidimensionais. Podemos também encontrar um conjunto de ideias e técnicas implementadas a partir da proposta original do MEFM em Baines (1994). Destas destacamos o conjunto de medidas para controlo do movimento dos nós apresentadas em Miller (1981) e Miller (1983). Para prevenir que todos os nós se desloquem para as zonas críticas como as frentes abruptas e, por conseguinte, prevenir singularidades na matriz de massa do sistema de EDO's resultante da discretização espacial, a nossa opção nesta tese recai no uso de funções penalizadoras do movimento dos nós, à custa de forças do tipo mola e forças viscosas. Estas forças dependem de uma colecção de coeficientes que é alterada de problema para problema por forma a obter os melhores resultados possíveis. No caso particular dos problemas apresentados nesta tese, não há necessidade de alterar significativamente esses coeficientes, quicá devido às malhas espaciais mais finas aqui consideradas.

Com o intuito de eliminar alguma da sensibilidade do MEFM em relação àqueles coeficientes de penalização do movimento dos nós, surgiram variantes do método como é o caso da “Gradient Weighted” adoptada por Pan (2000) e Carlson e Miller (1998) ou a “String Gradient Weighted” adoptada por Wachter et al. (2005) ou ainda a “Mixed Moving” adoptada por Zhao e Chen (2008). Por outro lado, Baines (1994) refere que existem maneiras alternativas de eliminar as singularidades da matriz de massa que não a imposição de funções penalizadoras.

Tomando por base a proposta inicial de Miller e Miller (1981) e Miller (1981), o autor Sereno (1989) aplicou o MEFM a sistemas de EDP's considerando em cada elemento finito da discretização espacial uma aproximação polinomial de grau arbitrário e malhas de elementos finitos independentes umas das outras. Em cada elemento finito os pontos para interpolação polinomial são definidos como no método da colocação

ortogonal. Posteriormente, Robalo (1998) tendo em conta estas premissas aplicou o MEFM a problemas de Stefan com uma fronteira móvel, sendo esta calculada para cada instante em que se obtém a solução numérica do problema em questão.

Inspirados pelos trabalhos daqueles autores, apresentamos, nesta tese, duas novas formulações do MEFM, ambas contribuindo para que se alargue o leque de aplicações desse método. A primeira formulação permite aplicar o MEFM a problemas de domínio espacial a uma dimensão com um número arbitrário de fronteiras internas móveis. A segunda formulação permite aplicar o MEFM a problemas de domínio espacial bidimensional com a particularidade de serem problemas 1D em cada escala.

Relativamente aos problemas de Stefan, há vários métodos para tratar as fronteiras móveis. Na literatura encontramos autores que fixam a posição de uma dada fronteira móvel como Kutluay et al. (1997), Barry e Caunce (2008), Mitchell e Vynnycky (2009) ou Subramanian et al. (2000), outros que usam o Método da Entalpia como Esen e Kutluay (2004), outros que consideram o Método da Migração Isotérmica como Kutluay e Esen (2004) e outros autores ainda que combinam várias técnicas quando há mais do que uma fronteira móvel como é o caso de Tana et al. (2008). Podemos encontrar exemplos de problemas de Stefan com mais do que uma fronteira móvel em Crank (1984) e problemas com uma fronteira móvel num domínio espacial 2D em Hubbard et al. (2009).

Ora desde que se conheça explicitamente a velocidade de cada uma das fronteiras móveis, a formulação apresentada nesta tese permite a aplicação a problemas de Stefan com um número arbitrário de fronteiras móveis e determina eficientemente as posições de todas as interfaces móveis ao longo do tempo.

Na nossa formulação prestamos também atenção à inicialização numérica dos problemas de Stefan para os quais, no instante inicial, coincidam posições de duas interfaces ou coincida uma interface com um extremo fixo do domínio espacial. Como referem Mitchell e Vynnycky (2009), uma correcta inicialização é essencial para obter soluções numéricas precisas. A nossa estratégia para uma correcta inicialização faz-se quer

à custa da condição inicial e das condições de fronteira quer recorrendo à solução de estado pseudo estacionário. Ainda em relação às fronteiras móveis, a nossa formulação admite condições de fronteira do tipo não linear.

Numa segunda parte desta tese, apresentamos uma formulação para problemas evolutivos 1D+1D. Neste tipo de problemas estão presentes duas escalas espaciais de amplitudes distintas como, por exemplo, uma componente axial representando um leito e uma componente radial representando partículas para a adsorção em leito fixo (Costa (1983)). Apesar de serem problemas bidimensionais, a nossa formulação permite aplicar o MEFM 1D, pois os problemas são a 1D em cada escala. Destacamos uma outra área de aplicação da nossa formulação: o estudo de modelos de reactores CVI (“Chemical Vapour Infiltration”) como aquele que é descrito em Langhoff e Schnack (2008).

Na literatura encontramos autores que consideram outros métodos na resolução de problemas 1D+1D, como é o caso do Método dos Volumes Finitos usado por Mota et al. (1997) e o Método das Diferenças Finitas usado por Langhoff e Schnack (2008). Também em relação à discretização espacial, havendo duas escalas temos de escolher uma escala para discretizar em primeiro lugar. Na nossa formulação, optamos por discretizar em primeiro lugar a escala macro e só depois a escala micro, contrariamente ao que acontece em Costa (1983).

Na nossa formulação usamos as designações macro-domínio e micro-domínio para os domínios das duas escalas. Tendo em conta as equações que descrevem os problemas evolutivos 1D+1D, podemos afirmar que a ligação entre as duas escalas ocorre numa das fronteiras do micro-domínio e essa ligação surge incorporada nas EDO's e nas condições de fronteira.

Note-se que apesar das muitas referências na literatura a problemas com duas escalas, na maioria das vezes o objectivo principal é um estudo experimental e não numérico, donde esperamos contribuir com uma boa ferramenta numérica para que se faça um estudo mais completo dessa classe de problemas.

Nesta tese dedicamos, por conseguinte, um capítulo a cada uma das formulações que apresentamos. Para ambas as formulações explicamos a sua implementação e testamos para vários exemplos de aplicação.

No segundo capítulo apresentamos a nossa formulação para problemas de Stefan de domínio espacial a uma dimensão e com um número arbitrário de fronteiras móveis. Explicamos como se implementa o algoritmo por nós desenvolvido, indicando a colecção de subrotinas em linguagem FORTRAN que são acopladas à LSODI, um integrador de EDO's apresentado por Hindmarsh (1980), de forma a que no seu conjunto tenhamos um integrador das EDP's que definem os modelos em questão. De igual modo, estudamos a variação de parâmetros numéricos de simulação e parâmetros específicos dos problemas. De entre os exemplos apresentados, destacamos os problemas do “núcleo decrescente”, os problemas envolvendo reacções de caustificação e os problemas de mudança de fase sólido-líquido.

No terceiro capítulo apresentamos a nossa formulação para os problemas evolutivos em domínios espaciais 1D+1D. Analogamente ao segundo capítulo, descrevemos a implementação do algoritmo por nós desenvolvido e apresentamos alguns exemplos de aplicação, com estudo de variação de parâmetros. De entre os exemplos destacamos o problema da adsorção em leito fixo e o problema do carbono pirolítico.

Finalmente, no quarto capítulo, concluimos os aspectos mais importantes destas duas novas ferramentas numéricas por nós propostas e avançamos algumas sugestões de estudo futuro envolvendo o MEFM.

Capítulo 2

Método dos Elementos Finitos Móveis para problemas evolutivos com N fronteiras móveis

2.1 Introdução

Tendo por base o Método dos Elementos Finitos Móveis, propomos uma ferramenta numérica para resolver um conjunto de problemas de grande interesse na Engenharia, incluindo os designados por Problemas de Stefan. Poderão surgir situações fortemente não lineares, não sendo possível obter a solução exacta, donde os métodos numéricos terão um papel preponderante na resolução desses problemas. Crank (1984) exhibe uma colecção de métodos numéricos para resolver problemas de Stefan.

Os problemas apresentados são modelados por equações às derivadas parciais dependentes do tempo, em que os domínios compreendidos entre fronteiras externas fixas são decompostos em subintervalos. Estes designam-se por fases e são separados por interfaces (fronteiras) móveis. Uma vez que as interfaces internas se movem, as suas posições serão determinadas como parte da solução. Na discretização espacial

considerada, as malhas evoluem também elas no tempo, adaptando-se em cada instante à solução. As trajectórias de todos estes nós ficam registadas, bem como os perfis da solução e as posições e velocidades das interfaces internas. A variante do MEFM que apresentamos descreve eficientemente todos os itens anteriores.

Na segunda secção descreveremos o método numérico. Faremos referência ao tipo de equações às derivadas parciais aceites pelo método, procederemos à discretização do domínio espacial e a seguir escreveremos as equações gerais do método obtidas pelo método de Galerkin com o objectivo de determinar a solução aproximada. Para o efeito também deduziremos as derivadas em ordem ao tempo das condições de fronteira das interfaces internas no caso não linear.

Na terceira secção recorreremos ao integrador LSODI (Hindmarsh, 1980) para implementar o MEFM quando aplicado a um sistema de equações diferenciais do tipo descrito na segunda secção. Relativamente ao código em linguagem FORTRAN resultante da implementação do algoritmo numérico, descreveremos as subrotinas que fazem ligação ao integrador de equações diferenciais ordinárias, o qual por força das modificações se designará por *LSODISE*.

Finalmente, na quarta secção aplicaremos o método a sistemas físicos descritos por equações com derivadas parciais dependentes do tempo, com uma só dimensão no espaço e com uma ou mais fronteiras móveis.

2.2 Descrição do Método

2.2.1 Sistemas de equações às derivadas parciais

As equações que traduzem os sistemas físicos objectos do nosso trabalho formam um sistema definido por:

$$\frac{\partial y_m}{\partial t} = f_{1,m} \left(x, t, \vec{y}, \frac{\partial \vec{y}}{\partial x} \right) \frac{\partial^2 y_m}{\partial x^2} + f_{2,m} \left(x, t, \vec{y}, \frac{\partial \vec{y}}{\partial x} \right) \quad (2.1)$$

Na equação 2.1, $m \in \{1, \dots, EQU\}$ sendo EQU o número total de equações às derivadas parciais. Se NFM for o número de interfaces móveis, então o número de fases é igual a $NFM + 1$. Num problema com mais de duas fases, faremos a distinção entre primeira fase, última fase e fases intermédias. Dentro de cada fase a indexação das equações é aleatória, mas ela começa onde acaba a da fase anterior. Por exemplo, para um problema trifásico com uma equação na primeira fase, três equações na segunda e duas equações na terceira, teremos $m \in \{1\}$ na primeira fase, $m \in \{2, 3, 4\}$ na segunda e $m \in \{5, 6\}$ na terceira.

Nas equações (2.1) \vec{y} é o vector das variáveis dependentes com a sua m -ésima componente $y_m \equiv y_m(x, t)$, sendo $t \geq t_0$ e x pertencente à fase correspondente ao índice m .

O instante inicial t_0 é representado no código por *TINICIAL*. Cada variável dependente está sujeita a uma condição inicial, tendo-se para y_m e para x na fase correspondente ao índice m :

$$y_m(x, t_0) = c_m(x) \quad (2.2)$$

Nos extremos fixos do domínio poderão existir condições de fronteira do tipo Robin ou tipo Dirichlet, respectivamente:

$$\frac{\partial y_m}{\partial x} = \alpha_m y_m + \beta_m \quad (2.3)$$

$$y_m = \gamma_m \quad (2.4)$$

com constantes reais α_m , β_m e γ_m .

Nas interfaces móveis poderão existir, além das referidas atrás para os extremos fixos,

condições de fronteira do tipo não linear. Fazendo sempre a distinção entre os três tipos de condição de fronteira, teremos para a interface móvel $XS(i)$ a seguinte condição de fronteira no caso não linear:

$$h_{m,i} \left(\overrightarrow{XS}, t, \overrightarrow{y^i} \Big|_{XS(i)}, \overrightarrow{y^{(i+1)}} \Big|_{XS(i)}, \frac{\partial \overrightarrow{y^i}}{\partial x} \Big|_{XS(i)}, \frac{\partial \overrightarrow{y^{(i+1)}}}{\partial x} \Big|_{XS(i)} \right) = 0 \quad (2.5)$$

Nas relações (2.5) o índice m acompanha o índice j das variáveis y_j que aparecem nessas relações. Estão, portanto, em jogo as duas fases separadas por $XS(i)$, ou seja, as fases i e $(i+1)$. $\overrightarrow{y^i}$ e $\overrightarrow{y^{(i+1)}}$ são os subvectores de \vec{y} correspondentes a essas fases. No exemplo trifásico dado atrás teríamos $\overrightarrow{y^1} = \{y_1\}$, $\overrightarrow{y^2} = \{y_2, y_3, y_4\}$ e $\overrightarrow{y^3} = \{y_5, y_6\}$.

Note-se que $h_{m,i}$ é função das posições de todas as interfaces móveis. Por outro lado, para usar as relações (2.5) no algoritmo há que as derivar em ordem ao tempo, considerando para tal as aproximações de $y_j|_{XS(i)}$ e $\frac{\partial y_j}{\partial x} \Big|_{XS(i)}$, com as variáveis y_j definidas nas fases i e $(i+1)$.

Finalmente, o movimento da interface $XS(i)$ é definido através da equação da velocidade:

$$\frac{dXS(i)}{dt} = v \left(\overrightarrow{XS}, t, \overrightarrow{y^i} \Big|_{XS(i)}, \overrightarrow{y^{(i+1)}} \Big|_{XS(i)}, \frac{\partial \overrightarrow{y^i}}{\partial x} \Big|_{XS(i)}, \frac{\partial \overrightarrow{y^{(i+1)}}}{\partial x} \Big|_{XS(i)} \right) \quad (2.6)$$

2.2.2 Discretização espacial

Consideremos uma variável dependente y_m e uma partição do domínio espacial onde ela está definida:

$$X_{m,1}(t) < X_{m,2}(t) < \dots < X_{m,N_m}(t) < X_{m,N_m+1}(t), \quad t \geq t_0 \quad (2.7)$$

Se $X_{m,1}$ ou X_{m,N_m+1} corresponderem a um dos extremos fixos do domínio do sistema

de equações às derivadas parciais, eles podem ou não ser utilizados como nós da m -ésima malha. Para cada $l \in \{2, \dots, N_m\}$, $X_{m,l}$ é dito um nó de separação e faz parte da m -ésima malha. Os nós de separação dividem o domínio de y_m em N_m subintervalos designados por elementos finitos.

Em cada elemento finito consideramos uma aproximação polinomial local de y_m que representamos por $Y_{m,l}$. Concentremo-nos então no l -ésimo elemento finito $[X_{m,l}, X_{m,l+1}]$. Procedendo como no método da colocação ortogonal, Sereno (1989), tomemos um total de $NT(m, l) \equiv p_{m,l}$ pontos para a interpolação local. De forma a garantir a continuidade da aproximação global, localmente usamos interpolação de Lagrange. Assim, em $[X_{m,l}, X_{m,l+1}]$ temos:

$$y_m(x, t) \approx Y_{m,l} = \sum_{i=1}^{NT(m,l)} l_i^{m,l}(v^{m,l}) Y_{m,l}^i \quad (2.8)$$

em que $v^{m,l}$ é a normalização de $u^{m,l} \equiv x$ e $Y_{m,l}^i$ é a imagem do nó $v_i^{m,l}$. O i -ésimo coeficiente da interpolação de Lagrange é dado por:

$$l_i^{m,l}(v^{m,l}) = \prod_{j=1, j \neq i}^{NT(m,l)} \frac{v_j^{m,l} - v^{m,l}}{v_i^{m,l} - v_j^{m,l}} \quad (2.9)$$

Agora é fácil deduzir a expressão da aproximação global \vec{Y} como em Robalo (1998). Esta depende dos seguintes parâmetros efectivos:

- ordenadas de todos os nós de interpolação
- posições dos nós de separação

Note-se que globalmente uma interface móvel funciona como um nó de separação e por isso a sua posição é um parâmetro efectivo. Por outro lado, se num extremo de uma fase a variável dependente for fixada por uma condição de Dirichlet, a ordenada desse extremo não entrará na lista de parâmetros efectivos.

Falta escrever as equações gerais do MEFM que se obtém definindo o resíduo associado a cada aproximação Y_m e minimizando a norma L_2 desses resíduos com respeito às derivadas em ordem ao tempo das amplitudes nodais e das posições dos nós de separação de todas as malhas. O método de Galerkin pode ser aplicado pois a derivada em ordem ao tempo de Y_m é combinação linear das derivadas em ordem ao tempo dos parâmetros efectivos de dependência de Y_m . Para evitar singularidades são introduzidas penalizações na função objectivo.

Assim, se o resíduo associado a Y_m for

$$R_m = \frac{\partial Y_m}{\partial t} - f_{1,m} \left(x, t, \vec{Y}, \frac{\partial \vec{Y}}{\partial x} \right) \frac{\partial^2 Y_m}{\partial x^2} - f_{2,m} \left(x, t, \vec{Y}, \frac{\partial \vec{Y}}{\partial x} \right) \quad (2.10)$$

interessa minimizar a função

$$F = \sum_{m=1}^{EQU} \left[\|R_m\|_{L_2}^2 + \sum_{l=1}^{N_m} \left(\epsilon_{m,l} \frac{d(X_{m,l+1} - X_{m,l})}{dt} - S_{m,l} \right)^2 \right] \quad (2.11)$$

Na equação (2.11) N_m é o número de elementos finitos da malha associada a Y_m . Temos também $\epsilon_{m,l}$ e $S_{m,l}$ que representam os termos correspondentes às forças viscosas e às forças do tipo mola entre os nós extremos do l -ésimo elemento finito dessa malha, respectivamente. As suas expressões são:

$$\epsilon_{m,l} = \left(\frac{c_{m,l}^3}{z_{m,l} - c_{m,l}^5} + c_{m,l}^4 \right) \left(1 + \frac{c_{m,l}^6}{z_{m,l} - c_{m,l}^5} \right)^2 \quad (2.12)$$

$$S_{m,l} = \left[\frac{c_{m,l}^1}{z_{m,l} - c_{m,l}^5} - c_{m,l}^2 (z_{m,l} - c_{m,l}^5) \right] \left(1 + \frac{c_{m,l}^6}{z_{m,l} - c_{m,l}^5} \right)^2 \quad (2.13)$$

em que as constantes $c_{m,l}^i$ são não negativas e definidas pelo utilizador. Estas constantes apenas interferem na regularização do movimento dos nós, não permitindo a coalescência de nós e evitando que a matriz de massa se torne singular. Apesar

das diferentes escolhas de constantes conduzirem a soluções de igual qualidade, essas constantes são importantes na eficiência do MEFM.

Voltando à interpolação de Lagrange no l -ésimo elemento finito da m -ésima variável dependente, definimos

$$A_{i,k}^{m,l} = \left. \frac{dl_k^{m,l}}{dv^{m,l}} \right|_{v_i^{m,l}} \quad (2.14)$$

$$AY(i, l, m) = \left. \frac{\partial Y_{m,l}}{\partial u^{m,l}} \right|_{u_i^{m,l}} = \frac{1}{X_{l+1,m} - X_{l,m}} \sum_{k=1}^{NT(m,l)} A_{i,k}^{m,l} Y_{m,l}^k \quad (2.15)$$

$$B_{i,k}^{m,l} = \left. \frac{d^2 l_k^{m,l}}{d(v^{m,l})^2} \right|_{v_i^{m,l}} \quad (2.16)$$

$$BY(i, l, m) = \left. \frac{\partial^2 Y_{m,l}}{\partial (u^{m,l})^2} \right|_{u_i^{m,l}} = \frac{1}{(X_{l+1,m} - X_{l,m})^2} \sum_{k=1}^{NT(m,l)} B_{i,k}^{m,l} Y_{m,l}^k \quad (2.17)$$

Assim, localmente, as derivadas da função interpoladora em ordem ao espaço de primeira e segunda ordem são:

$$\frac{\partial Y_{m,l}}{\partial u^{m,l}} = \sum_{i=1}^{NT(m,l)} l_i^{m,l}(v^{m,l}) AY(i, l, m) \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial^2 Y_{m,l}}{\partial (u^{m,l})^2} = \sum_{i=1}^{NT(m,l)} l_i^{m,l}(v^{m,l}) BY(i, l, m) \quad (2.19)$$

Por fim, definimos ainda

$$I_{m,l}^{k,i} = \int_0^1 l_i^{m,l}(v^{m,l}) l_k^{m,l}(v^{m,l}) dv^{m,l} \quad (2.20)$$

$$F_{m,l}^k = \frac{1}{Z(m,l)} \int_{X_{l,m}}^{X_{l+1,m}} \left(f_{1,m} \frac{\partial^2 Y_{m,l}}{\partial x^2} + f_{2,m} \right) l_k^{m,l}(v^{m,l}) dx \quad (2.21)$$

$$C_{m,l}^k = \sum_{i=1}^{NT(m,l)} I_{m,l}^{k,i} v_i^{m,l} AY(i, l, m) \quad (2.22)$$

$$D_{m,l}^k = \sum_{i=1}^{NT(m,l)} I_{m,l}^{k,i} \left(1 - v_i^{m,l} \right) AY(i, l, m) \quad (2.23)$$

onde $Z(m, l) = X_{l+1,m} - X_{l,m}$ é o comprimento do l -ésimo elemento finito.

2.2.3 Condições de fronteira do tipo não linear

Derivemos agora em ordem ao tempo a relação (2.5) quando na interface móvel $XS(i)$ a condição de fronteira é do tipo não linear. Para o efeito comecemos por escrever as aproximações de $y_j|_{XS(i)}$ e $\frac{\partial y_j}{\partial x}|_{XS(i)}$, com as variáveis y_j definidas nas fases i e $(i+1)$.

Na fase i as aproximações consideradas são

$$y_j|_{XS(i)} \approx Y_{j,N_j}^{p_j,N_j} \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial y_j}{\partial x}|_{XS(i)} \approx \frac{2^\lambda}{2} \left[\frac{\partial Y_{j,N_j}}{\partial x} \Big|_{R_{j,N_j}^{p_j,N_j}} + (1 - \lambda) \left(\alpha_j Y_{j,N_j}^{p_j,N_j} + \beta_j \right) \right] \quad (2.25)$$

enquanto que na fase $(i+1)$ as aproximações são

$$y_j|_{XS(i)} \approx Y_{j,1}^1 \quad (2.26)$$

$$\left. \frac{\partial y_j}{\partial x} \right|_{XS(i)} \approx \frac{2^\lambda}{2} \left[\left. \frac{\partial Y_{j,1}}{\partial x} \right|_{R_{j,1}^1} + (1 - \lambda) (\alpha_j Y_{j,1}^1 + \beta_j) \right] \quad (2.27)$$

Nestas aproximações, $\lambda = 0$ se a condição de fronteira for do tipo Robin e $\lambda = 1$ nos restantes casos. Quanto à restante notação, para a j -ésima variável dependente, N_j é o número de elementos finitos, $R_{j,N_j}^{p_j,N_j}$ é o último ponto de interpolação do último elemento finito e $R_{j,1}^1$ é o primeiro ponto de interpolação do primeiro elemento finito.

Sejam agora

$$u_j = \left. \frac{\partial y_j}{\partial x} \right|_{XS(i)} \quad (2.28)$$

$$Q_j^{m,i} = \frac{1}{Z_{j,N_j}} \left. \frac{\partial h_{m,i}}{\partial u_j} \right|_{XS(i)} \quad (2.29)$$

$$T_j^{m,i} = \frac{1}{Z_{j,1}} \left. \frac{\partial h_{m,i}}{\partial u_j} \right|_{XS(i)} \quad (2.30)$$

em que $Q_j^{m,i}$ diz respeito à fase i e $T_j^{m,i}$ à fase $(i + 1)$. Assim a derivada em ordem ao tempo da relação (2.5) é dada por:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial h_{m,i}}{\partial t} = & - \sum_{j: y_j \in \vec{y}^i} Q_j^{m,i} \frac{\partial Y_{j,N_j}}{\partial x} \Big|_{R_{j,N_j}^{p_{j,N_j}}} \frac{dX_{j,N_j}}{dt} - \\
 & - \sum_{j: y_j \in \vec{y}^i} Q_j^{m,i} \left(\sum_{k=1}^{p_{j,N_j}-1} \frac{dl_{j,N_j}^k}{dv} \Big|_{v_{j,N_j}^{p_{j,N_j}}} \frac{dY_{j,N_j}^k}{dt} \right) - \\
 & - \sum_{j: y_j \in \vec{y}^i} \left(\frac{\partial h_{m,i}}{\partial y_j} \Big|_{XS(i)} + Q_j^{m,i} \frac{dl_{j,N_j}^{p_{j,N_j}}}{dv} \Big|_{v_{j,N_j}^{p_{j,N_j}}} \right) \frac{dY_{j,N_j}^{p_{j,N_j}}}{dt} - \\
 & - \left(- \sum_{j: y_j \in \vec{y}^i} Q_j^{m,i} \frac{\partial Y_{j,N_j}}{\partial x} \Big|_{R_{j,N_j}^{p_{j,N_j}}} + \frac{\partial h_{m,i}}{\partial XS(i)} \Big|_{XS(i)} + \sum_{j: y_j \in \vec{y}^{(i+1)}} T_j^{m,i} \frac{\partial Y_{j,1}}{\partial x} \Big|_{R_{j,1}^1} \right) \frac{dXS(i)}{dt} - \\
 & - \sum_{l=1; l \neq i}^{NFM} \frac{\partial h_{m,i}}{\partial XS(l)} \Big|_{XS(i)} \frac{dXS(l)}{dt} - \\
 & - \sum_{j: y_j \in \vec{y}^{(i+1)}} \left(\frac{\partial h_{m,i}}{\partial y_j} \Big|_{XS(i)} + T_j^{m,i} \frac{dl_{j,1}^1}{dv} \Big|_{v_{j,1}^1} \right) \frac{dY_{j,1}^1}{dt} - \\
 & - \sum_{j: y_j \in \vec{y}^{(i+1)}} T_j^{m,i} \left(\sum_{k=2}^{p_{j,1}} \frac{dl_{j,1}^k}{dv} \Big|_{v_{j,1}^1} \frac{dY_{j,1}^k}{dt} \right) + \\
 & + \sum_{j: y_j \in \vec{y}^{(i+1)}} T_j^{m,i} \frac{\partial Y_{j,1}}{\partial x} \Big|_{R_{j,1}^1} \frac{dX_{j,2}}{dt}
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

Uma nota importante em relação à equação (2.31). Se na fase i para a j -ésima variável dependente Y_j só tivermos um elemento finito, então X_{j,N_j} corresponde a $XS(i-1)$ se $i \geq 2$ ou a uma fronteira externa fixa se $i = 1$. No primeiro caso, $\frac{dX_{j,N_j}}{dt}$ é substituída por $\frac{dXS(i-1)}{dt}$, enquanto que no segundo caso teremos $\frac{dX_{j,N_j}}{dt} = 0$. Analogamente, se na fase $(i+1)$ para a j -ésima variável dependente Y_j só tivermos um elemento finito, então $X_{j,2}$ corresponde a $XS(i+1)$ se $i < NFM$ ou a uma fronteira externa fixa se $i = NFM$. No primeiro caso, $\frac{dX_{j,2}}{dt}$ é substituída por $\frac{dXS(i+1)}{dt}$, enquanto que no segundo caso teremos $\frac{dX_{j,2}}{dt} = 0$.

No código em linguagem FORTRAN há instruções para armazenar os coeficientes das derivadas em ordem ao tempo que aparecem na equação (2.31). Os coeficientes de $\frac{dX_{j,N_j}}{dt}$ e $\frac{dX_{j,2}}{dt}$ são guardados nas matrizes $CXNEF2(j, m, i)$, os coeficientes de $\frac{dY_{j,N_j}^k}{dt}$ e $\frac{dY_{j,1}^k}{dt}$ guardados nas matrizes $CYK(k, j, m, i)$ e os coeficientes de $\frac{dXS(l)}{dt}$ guardados nas matrizes $CXS(l, m, i)$.

2.2.4 Equações gerais do método

De seguida escrevemos as equações que descrevem o MEFM quando aplicado a um modelo multifásico. Suponhamos que o domínio espacial é o intervalo $[a, b]$. Essas equações podem ser agrupadas da seguinte forma:

- Equação associada à ordenada em $X_{m,1}$, $Y_{m,1}^1$, se não é imposta nenhuma condição de fronteira (necessariamente $X_{m,1} = a$):

$$\sum_{k=1}^{p_{m,1}} I_{m,1}^{k,1} \frac{dY_{m,1}^k}{dt} - C_{m,1}^1 \frac{dX_{m,2}}{dt} = F_{m,1}^1 \quad (2.32)$$

- Equação associada à ordenada em $X_{m,1}$, $Y_{m,1}^1$, se é imposta condição de fronteira de Robin:

$$\begin{aligned} & -Z_{m,1} D_{m,1}^1 \frac{dX_{m,1}}{dt} + Z_{m,1} \sum_{k=1}^{p_{m,1}} \left(I_{m,1}^{k,1} \frac{dY_{m,1}^k}{dt} \right) - Z_{m,1} C_{m,1}^1 \frac{dX_{m,2}}{dt} = \\ & = Z_{m,1} F_{m,1}^1 + [AY(1, 1, m) - (\alpha_m Y_{m,1}^1 + \beta_m)] f_{1,m}(X_{m,1}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

- Equação associada à ordenada na interface móvel $X_{m,1}$, $Y_{m,1}^1$, é a equação (2.31) se é imposta condição de fronteira do tipo não linear.
- Equação associada à ordenada em X_{m,N_m+1} , $Y_{m,N_m}^{p_{m,N_m}}$, se não é imposta nenhuma condição de fronteira (necessariamente $X_{m,N_m+1} = b$):

$$\sum_{k=1}^{p_{m,N_m}} I_{m,N_m}^{k,p_{m,N_m}} \frac{dY_{m,N_m}^k}{dt} - D_{m,N_m}^{p_{m,N_m}} \frac{dX_{m,N_m}}{dt} = F_{m,N_m}^{p_{m,N_m}} \quad (2.34)$$

- Equação associada à ordenada em X_{m,N_m+1} , $Y_{m,N_m}^{p_{m,N_m}}$, se é imposta condição de fronteira de Robin:

$$\begin{aligned}
 & -Z_{m,N_m} D_{m,N_m}^{p_{m,N_m}} \frac{dX_{m,N_m}}{dt} + Z_{m,N_m} \sum_{k=1}^{p_{m,N_m}} \left(I_{m,N_m}^{k,p_{m,N_m}} \frac{dY_{m,N_m}^k}{dt} \right) - \\
 & -Z_{m,N_m} D_{m,N_m}^{p_{m,N_m}} \frac{dX_{m,N_m+1}}{dt} = Z_{m,N_m} F_{m,N_m}^{p_{m,N_m}} + \\
 & + [(\alpha_m Y_{m,N_m}^{p_{m,N_m}} + \beta_m) - AY(p_{m,N_m}, N_m, m)] f_{1,m}(X_{m,N_m+1}) \quad (2.35)
 \end{aligned}$$

- Equação associada à ordenada na interface móvel X_{m,N_m+1} , $Y_{m,N_m}^{p_{m,N_m}}$, é a equação (2.31) se é imposta condição de fronteira do tipo não linear.
- Equação associada à ordenada, $Y_{m,j}^{p_{m,j}}$, do nó de separação com $1 \leq j \leq N_m - 1$:

$$\begin{aligned}
 & -Z_{m,j} D_{m,j}^{p_{m,j}} \frac{dX_{m,j}}{dt} + Z_{m,j} \sum_{k=1}^{p_{m,j}} \left(I_{m,j}^{k,p_{m,j}} \frac{dY_{m,j}^k}{dt} \right) - \\
 & - (Z_{m,j} C_{m,j}^{p_{m,j}} + Z_{m,j+1} D_{m,j+1}^1) \frac{dX_{m,j+1}}{dt} + Z_{m,j+1} \sum_{k=1}^{p_{m,j+1}} \left(I_{m,j+1}^{k,1} \frac{dY_{m,j+1}^k}{dt} \right) - \\
 & - Z_{m,j+1} C_{m,j+1}^1 \frac{dX_{m,j+2}}{dt} = Z_{m,j} F_{m,j}^{p_{m,j}} + Z_{m,j+1} F_{m,j+1}^1 + \\
 & + [(AY(1, j+1, m) - AY(p_{m,j}, j, m)] f_{1,m}(X_{m,j+1}) \quad (2.36)
 \end{aligned}$$

- Equação associada à ordenada, $Y_{m,j}^i$, num nó interior:

$$-D_{m,j}^i \frac{dX_{m,j}}{dt} + \sum_{k=1}^{p_{m,j}} \left(I_{m,j}^{k,i} \frac{dY_{m,j}^k}{dt} \right) - C_{m,j}^i \frac{dX_{m,j+1}}{dt} = F_{m,j}^i \quad (2.37)$$

- Equação associada à interface móvel $XS(i)$:

$$\frac{dXS(i)}{dt} = v \left(\overrightarrow{XS}, t, \overrightarrow{Y^i} \Big|_{XS(i)}, \overrightarrow{Y^{(i+1)}} \Big|_{XS(i)}, \frac{\partial \overrightarrow{Y^i}}{\partial x} \Big|_{XS(i)}, \frac{\partial \overrightarrow{Y^{(i+1)}}}{\partial x} \Big|_{XS(i)} \right) \quad (2.38)$$

- Equação associada ao nó de separação entre dois elementos finitos, $X_{m,j+1}$, com $1 \leq j \leq N_m - 1$:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} [(AY(1, j+1, m) - AY(p_{m,j}, j, m))] \left[-Z_{m,j} D_{m,j}^{p_{m,j}} \frac{dX_{m,j}}{dt} + \right. \\
 & + Z_{m,j} \sum_{k=1}^{p_{m,j}} \left(I_{m,j}^{k,p_{m,j}} \frac{dY_{m,j}^k}{dt} \right) - (Z_{m,j} C_{m,j}^{p_{m,j}} - Z_{m,j+1} D_{m,j+1}^1) \frac{dX_{m,j+1}}{dt} - \\
 & \left. - Z_{m,j+1} \sum_{k=1}^{p_{m,j+1}} \left(I_{m,j+1}^{k,1} \frac{dY_{m,j+1}^k}{dt} \right) + Z_{m,j+1} C_{m,j+1}^1 \frac{dX_{m,j+2}}{dt} \right] - \\
 & - \epsilon_{m,j}^2 \frac{dX_{m,j}}{dt} + (\epsilon_{m,j}^2 + \epsilon_{m,j+1}^2) \frac{dX_{m,j+1}}{dt} - \epsilon_{m,j+1}^2 \frac{dX_{m,j+2}}{dt} = \\
 & = \epsilon_{m,j} S_{m,j} - \epsilon_{m,j+1} S_{m,j+1} + \\
 & + \frac{1}{2} [(AY(1, j+1, m) - AY(p_{m,j}, j, m))] (Z_{m,j} F_{m,j}^{p_{m,j}} - Z_{m,j+1} F_{m,j+1}^1) \quad (2.39)
 \end{aligned}$$

2.3 Implementação do MEFM

2.3.1 Integrador *LSODISE*

Para implementarmos o MEFM quando aplicado a um sistema de equações às derivadas parciais do tipo (2.1), após a discretização espacial recorreremos ao integrador LSODI desenvolvido no Lawrence Livermore National Laboratory Hindmarsh (1980). Nesse sentido há que complementar necessariamente com uma subrotina *ADDA* e uma subrotina *RES*. A primeira subrotina tem por objectivo adicionar a matriz de cada sistema de equações diferenciais ordinárias resultante da aplicação do MEFM a uma matriz genérica com a mesma dimensão, enquanto que a segunda subrotina

calcula os resíduos de todas as equações diferenciais ordinárias no tempo.

Em virtude de ligeiras alterações no integrador este, tal como em Sereno (1989), passa a designar-se por *LSODISE*. As alterações têm a ver com listas de argumentos nas chamadas a certas subrotinas e com a criação de uma nova subrotina, *RESJAC*, a qual também calcula resíduos de equações diferenciais ordinárias, mas no caso específico em que uma variável dependente correspondente à posição de um nó de separação é incrementada. Assim, diminuindo esse incremento tanto quanto necessário, evita-se o cruzamento de nós de separação. Note-se que a tarefa do cálculo do jacobiano de cada sistema de equações diferenciais ordinárias é entregue ao próprio integrador.

2.3.2 As outras subrotinas

Descrevemos agora com pormenor cada uma das subrotinas e a sua interligação por forma a perceber como o utilizador comunica com o integrador *LSODISE*. Nesse prisma da utilização da rotina *LSODISE* elaboramos também uma lista das variáveis mais importantes presentes no nosso código.

2.3.2.1 Ficheiro *DADOS*

Este ficheiro de texto contém dados que devem ser fornecidos seguindo uma determinada ordenação por linhas. Uma parte deste ficheiro é aberta na subrotina *ENTRAS* e a outra no *PROGRAMA PRINCIPAL*. O fornecimento de dados é complementado por um módulo *MODULE MYPARAM*. Descrevemos agora as variáveis e parâmetros cujos valores constam do ficheiro *DADOS*, dando atenção à ordenação por linhas (ou blocos de linhas):

1. *LSAIDA*: é igual a 1 se quisermos que as mensagens de erro saiam no mesmo ficheiro que os resultados, *RESEFM*, ou é igual a 0 se as mensagens saírem no ficheiro *ERREFM* e os resultados em *RESEFM*;

2. NFM : número de fronteiras (interfaces) móveis;
3. $NEQDP(i)$: número de equações às derivadas parciais na i -ésima fase, com $1 \leq i \leq NFM$;
4. $XL1$, $XL2$: extremo inicial do domínio espacial, extremo final do domínio espacial;
5. $XFL(i)$: posição da i -ésima fronteira móvel, com $1 \leq i \leq NFM$;
6. $TINICIAL$: instante inicial, para leitura em $ENTRAS$, caso alguma das condições de fronteira dependa da variável tempo;
7. $N0$, $N1$: respeitam, respectivamente, aos extremos inicial e final do domínio espacial; valem 0 se não há condições de fronteira no respectivo extremo do domínio e se este não for nó de nenhuma malha; valem 1 nos restantes casos;
8. $INDIC$: número de pontos interiores de quadratura no cálculo dos integrais $F_{m,l}^k$ definidos por (2.21); não pode ser inferior ao número de pontos interiores de colocação do elemento finito que tiver mais pontos interiores (de entre todos os elementos finitos de todas as equações) nem pode ser superior a 33;
9. $NEF(m)$, $NCF1$, $NCFL$ ou $NEF(m)$, $NCFR$, $NCFL$ ou $NEF(m)$, $NCFR$, $NCF2$ caso m esteja na primeira fase, numa fase intermédia ou na última fase, respectivamente; nesta linha de dados, $NEF(m)$ é o número de elementos finitos da m -ésima variável dependente; $NCF1$, $NCF2$ indicam o tipo de condição de fronteira para a m -ésima variável dependente nos extremos inicial e final do domínio espacial; $NCFR$, $NCFL$ indicam o tipo de condição de fronteira nas interfaces móveis; os valores possíveis para $NCF1$, $NCF2$ são 1, 2 ou 3 quando, respectivamente, não houver condição de fronteira, a condição de fronteira for do tipo Dirichlet ou a condição de fronteira for do tipo Robin; já para $NCFR$, $NCFL$ os valores possíveis são 2, 3 ou 4 quando, respectivamente, a condição de fronteira numa fase intermédia for do

- tipo Dirichlet, a condição de fronteira for do tipo Robin ou a condição de fronteira for do tipo não linear;
10. $NP(l)$: número de pontos interiores no l -ésimo elemento finito, com $1 \leq l \leq NEF(m)$; para o l -ésimo elemento, $0 \leq NP(l) \leq 10$, excepto quando $N0 = 0$ em que $1 \leq NP(1) \leq 10$ e quando $N1 = 0$ em que $1 \leq NP(NEF(m)) \leq 10$; aliás se $N0 = 0$, então na primeira fase todos os primeiros elementos finitos devem ter o mesmo número de pontos interiores; analogamente, se $N1 = 0$, então todos os últimos elementos finitos da última fase devem ter o mesmo número de pontos interiores;
 11. $CES(i, l, m)$: parâmetros $C_{m,l}^i$ para as penalizações dos movimentos dos nós dadas por (2.12) e (2.13), com $1 \leq i \leq 6$ e $1 \leq j \leq NEF(m)$; neste bloco de dados temos $NEF(m)$ linhas, cada uma correspondente aos parâmetros de um elemento finito;
 12. $TOL1$, $TOL2$: respectivamente, tolerância para o cálculo das ordenadas nos nós, $Y_{m,l}^k$, e tolerância para o cálculo das abcissas dos nós de separação, $X_{m,l+1}$, incluindo fronteiras móveis; corresponde ao erro absoluto se $|Y_{m,l}^k| \ll 1$ (respectivamente, se $|X_{m,l+1}| \ll 1$) e corresponde ao erro relativo se $|Y_{m,l}^k| \gg 1$ (respectivamente, se $|X_{m,l+1}| \gg 1$);
 13. $XSMIN$, $XSMAX$, $LOUT$: respectivamente, limite mínimo para posição da primeira interface móvel, limite máximo para posição da última interface móvel e número de perfis de solução a imprimir; a existência de $XSMIN$ e $XSMAX$ depende do problema em estudo;
 14. $TOUT(i)$: instantes para impressão de perfis, com $1 \leq i \leq LOUT$; estes instantes são dados por ordem crescente; se não for pedida a impressão de perfis para instantes específicos a sua escolha deve ser coordenada com a escolha da variável $MESP$ em *MODULE MYPARAM*;
 15. Parâmetros: nesta linha escrevem-se os parâmetros específicos do problema,

os quais serão passados às subrotinas que deles necessitem através de uma instrução do tipo *COMMON/ PARAM*;

16. $X(l + 1, m)$: abcissas da malha inicial (abcissas dos nós de separação) para a m -ésima variável dependente, com $1 \leq l \leq NEF(m) - 1$;
17. $Y(l, m)$: ordenadas da malha inicial (ordenadas dos nós de separação e extremos da fase) para a m -ésima variável dependente, com $1 \leq l \leq NEF(m) + 1$.

Ainda relativamente à ordenação das linhas de dados no ficheiro *DADOS* referir que antes das instruções referidas no ponto [12] anterior, se devem repetir as seguintes estruturas de blocos referidas nos pontos anteriores para cada uma das variáveis dependentes:

$$\begin{bmatrix} [9] \\ [10] \\ [11] \end{bmatrix} \quad (2.40)$$

No final, mantendo a ordenação das estruturas (2.40), também se repetem as seguintes instruções, descritas anteriormente, para cada variável dependente:

$$\begin{bmatrix} [16] \\ [17] \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

2.3.2.2 Módulo de parâmetros: *MODULE MYPARAM*

Este módulo aparece antes do *PROGRAMA PRINCIPAL*. Os valores fornecidos neste módulo servem para dimensionar vectores e matrizes que são declarados no programa principal e noutras subrotinas. Assim, no *MODULE MYPARAM* temos:

- *MEQU*: número total de equações às derivadas parciais;

- *MNFM*: número de fronteiras móveis;
- *MESP*: número de instantes que formam a partição do intervalo de tempo onde se quer integrar; $MESP = MLOUT \times INTAUX + 1$, em que *INTAUX* se define no *PROGRAMA PRINCIPAL* e é o número de partes em que se divide cada subintervalo de integração no tempo;
- *MCOLOCA*: majorante do número de pontos de colocação de qualquer variável dependente; $MCOLOCA = M2 \times M3$;
- *MFR*: majorante da dimensão de *YV*, que é o vector das variáveis dependentes do tempo presentes nas equações diferenciais ordinárias; esse majorante é dado por $MFR = M2 \times M3 \times MEQU + MNFM$;
- *MASEP*: majorante da dimensão da primeira componente do vector *ASEP* que é definido nas subrotinas *RES* e *RESJAC*; se *MAXEQU* for o número máximo de equações definidas numa fase do domínio do problema, então teremos $MASEP = MAXEQU \times (M3 - 1) + 2$;
- *MLOUT*: número de perfis de solução a imprimir;
- *MINTERP*: número de partes a dividir cada fase do domínio espacial para imprimir perfis interpolados;
- *M2*, *M3*: respectivamente, majorante do número de pontos por elemento finito e majorante do número de elementos finitos por variável dependente; temos $M2 = 12$ e $M3 = 30$;
- *MTRW*, *MTIW*: respectivamente, majorante da dimensão do vector *RWORK* e majorante da dimensão do vector *IWORK*, os quais são vectores para cálculos no integrador *LSODISE*; apesar de os valores dependerem do problema em causa, as nossas escolhas habituais são $MTRW = 300000$ e $MTIW = 10000$.

2.3.2.3 Subrotina *ENTRAS*

A subrotina *ENTRAS* é chamada logo no início do *PROGRAMA PRINCIPAL*, permitindo ao utilizador começar a comunicação com o integrador *LSODISE*. Assim *ENTRAS* abre o ficheiro *DADOS* e sobre estes dados de entrada exerce vários tipos de controlo, dando origem a mensagens de erro caso este surja. Outra tarefa importante realizada nesta subrotina é a definição de todos os parâmetros de colocação, permitindo à posteriori a elaboração dos perfis iniciais e ao mesmo tempo inicializar o vector *YV* das variáveis dependentes do tempo presentes nas equações diferenciais ordinárias do integrador. Ora a subrotina *LSODISE* é chamada no *PROGRAMA PRINCIPAL* e são necessários outros parâmetros também provenientes da subrotina *ENTRAS*, como é o exemplo das tolerâncias.

2.3.2.4 O *PROGRAMA PRINCIPAL*

Começamos o *PROGRAMA PRINCIPAL* fazendo a ligação ao módulo *MODULE MYPARAM* para dimensionar vectores e matrizes nas respectivas declarações. De seguida chama a subrotina *ENTRAS* e abre a restante parte do ficheiro *DADOS*. Com a informação dali proveniente inicializa o vector *YV* da *LSODISE*. Define os subintervalos de integração no tempo e para cada subintervalo chama *LSODISE*. Assim para um novo instante de integração temos um novo vector *YV* que é convertido nas variáveis do utilizador, isto é, as variáveis $X_{m,l+1}$ e $Y_{m,l}^k$, permitindo imprimir um novo perfil da solução.

Com a informação proveniente de *LSODISE* podemos não só imprimir perfis da solução, mas também as trajectórias dos nós de separação, nomeadamente as trajectórias das interfaces. Em relação a estas ficam ainda registadas as velocidades com que se deslocam. Por outro lado, ao impor um limite mínimo para a primeira fronteira móvel e um limite máximo para a última, há que ter atenção quando essas interfaces se aproximam dos limites impostos. É então criada no *PROGRAMA PRINCIPAL* uma situação especial, com tempos de integração especificamente definidos para serem

imprimidos perfis nesses instantes.

2.3.2.5 Condições de fronteira: $BC1$, BCL , BCR , $BC2$

As funções que agora apresentamos dizem respeito às condições de fronteira das variáveis dependentes e, para serem usadas, há que conjugar com a informação do tipo de condição de fronteira. Para a primeira fase serão chamadas $BC1(M, Y, T)$ e $BCL(M, Y, T, IFM)$, para uma (eventual) fase intermédia $BCL(M, Y, T, IFM)$ e $BCR(M, Y, T, IFM)$ e para a última fase $BCL(M, Y, T, IFM)$ e $BC2(M, Y, T)$. Estas funções são definidas para o caso em que a condição de fronteira é do tipo Dirichlet e para o caso de condição de fronteira do tipo Robin. Assim, respectivamente a esses dois tipos e tendo em conta as equações (2.4) e (2.3), definimos as funções BC considerando Y como uma variável simples:

$$BC = \gamma \quad (2.42)$$

$$BC = \alpha Y + \beta \quad (2.43)$$

Analisando os argumentos destas funções percebemos que é necessário indicar o índice da variável dependente a que dizem respeito e para BCL e BCR indicar também o índice da interface móvel onde se definem. Finalmente, atentar que estas funções também podem depender do tempo e que esta variável aparece nas noutras subrotinas com várias designações que se devem considerar aquando da chamada das funções BC nessas subrotinas.

2.3.2.6 Funções $F1$, $F2$ que definem as EDP's

As funções $F1$ e $F2$ surgem na definição das equações às derivadas parciais em (2.1). Temos uma função $F1$ e uma função $F2$ para cada $m \in \{1, \dots, EQU\}$ e são $F1 = F1(M, X, T, Y, DYDX)$ e $F2 = F2(M, X, T, Y, DYDX)$. Aqui Y e $DYDX$ são vectores de dimensão EQU .

2.3.2.7 Velocidades das fronteiras móveis: FCN

Tal como em Robalo (1998) função FCN é a função v da equação (2.6) que dá a velocidade de cada interface móvel. Assim para a i -ésima interface móvel, FCN retorna o valor da velocidade o qual depende de:

- XS : vector das posições das interfaces móveis, $XS(i)$, com $i \in \{1, \dots, NFM\}$;
- $TEMPO$: variável tempo;
- YSL : subvector das variáveis dependentes na fase i calculadas em $XS(i)$;
- YSR : subvector das variáveis dependentes na fase $(i + 1)$ calculadas em $XS(i)$;
- $DYSL$: subvector das primeiras derivadas em ordem ao espaço das variáveis dependentes na fase i calculadas em $XS(i)$;
- $DYSR$: subvector das primeiras derivadas em ordem ao espaço das variáveis dependentes na fase $(i + 1)$ calculadas em $XS(i)$;

2.3.2.8 Derivadas não nulas das relações do tipo não linear: $FDPGM$

Como vimos atrás pode acontecer na i -ésima fronteira móvel a condição de fronteira ser do tipo não linear (2.5). Nesse caso para encontrarmos a equação residual associada à ordenada na fronteira móvel há que derivar, de modo implícito, em ordem ao tempo a relação $h_{m,i} = 0$. O resultado desta derivação é a equação (2.31). Ora a subrotina $COEF$ calcula os coeficientes de todas as derivadas em ordem à variável independente tempo presentes na equação (2.31). Mas $COEF$ necessita para tal de todas as derivadas não nulas da função $h_{m,i}$ em ordem às variáveis de que depende. É aqui que entra a subrotina $FDPGM$ Robalo (1998) que fornece todas as derivadas não nulas de todas as funções $h_{m,i}$.

As variáveis da lista de parâmetros de chamada a $FDPGM$ são as mesmas que descrevemos para FCN . Por outro lado, de $FDPGM$ retornam as já referidas

derivadas não nulas das funções $h_{m,i}$ sendo os valores guardados da seguinte forma:

- $DXS(l, m, i)$: derivada parcial de primeira ordem de $h_{m,i}$ em ordem a $XS(l)$, com $l \in \{1, \dots, NFM\}$;
- $DT(m, i)$: derivada parcial de primeira ordem de $h_{m,i}$ em ordem ao tempo; a matriz DT não é um argumento de saída da subrotina $FDPGM$, mas é passada a outras subrotinas através da instrução $COMMON/RCOEF$;
- $DYL(j, m, i)$: derivada parcial de primeira ordem de $h_{m,i}$ em ordem à j -ésima variável dependente definida na fase i ;
- $DYR(j, m, i)$: derivada parcial de primeira ordem de $h_{m,i}$ em ordem à j -ésima variável dependente definida na fase $(i + 1)$;
- $DDYDXL(j, m, i)$: derivada parcial de primeira ordem de $h_{m,i}$ em ordem à derivada parcial de primeira ordem da j -ésima variável dependente definida na fase i , em relação à variável espaço;
- $DDYDXR(j, m, i)$: derivada parcial de primeira ordem de $h_{m,i}$ em ordem à derivada parcial de primeira ordem da j -ésima variável dependente definida na fase $(i + 1)$, em relação à variável espaço.

2.3.2.9 Coeficientes das derivadas temporais das relações não lineares:

COEF

Para i -ésima fronteira móvel, se a condição de fronteira for do tipo não linear, então a subrotina *COEF* Robalo (1998) calcula os coeficientes das derivadas em ordem ao tempo presentes na equação (2.31). Depois do regresso de *COEF* os coeficientes das derivadas em ordem ao tempo presentes em todas as equações (2.31) são armazenados nas seguintes matrizes:

- $CYK(k, j, m, i)$: valor do coeficiente de $\frac{dY_{j,N_j}^k}{dt}$ se a j -ésima variável dependente está definida na fase i ou o valor do coeficiente de $\frac{dY_{j,1}^k}{dt}$ se a j -ésima variável

dependente está definida na fase $(i + 1)$, com k a percorrer os pontos do último elemento finito ou do primeiro elemento finito, respectivamente;

- $CXNEF2(j, m, i)$: valor do coeficiente de $\frac{dX_{j,N_j}}{dt}$ se a j -ésima variável dependente está definida na fase i ou o valor do coeficiente de $\frac{dX_{j,2}}{dt}$ se a j -ésima variável dependente está definida na fase $(i + 1)$;
- $CXS(l, m, i)$: valor do coeficiente de $\frac{dXS(l)}{dt}$, com l a percorrer todas as fronteiras móveis.

Estas matrizes são, tal como DT , passadas às outras subrotinas através da instução *COMMON/RCOEF*.

2.3.2.10 Matriz de massa: *ADDA*

A subrotina *ADDA* tem por função adicionar a matriz dos coeficientes das derivadas das variáveis dependentes em ordem à variável independente tempo a uma matriz genérica da mesma dimensão. Para obtermos aquela matriz, há que olhar para as equações gerais do MEFM e identificar as variáveis dependentes do tempo e os coeficientes das respectivas derivadas em ordem ao tempo.

2.3.2.11 Resíduos das EDO's: *RES*

A subrotina *RES* foi desenhada para calcular os resíduos de todas as equações diferenciais ordinárias no tempo do sistema a integrar. Olhando de novo para uma equação geral do MEFM escrita na forma genérica $G = 0$, o resíduo R correspondente será $R = G$. Portanto, para a subrotina *RES* retornar o valor do resíduo R , tem de calcular previamente os valores de todos os coeficientes, derivadas e termo independente que aparecem na expressão de G .

2.3.2.12 Resíduos jacobianos das EDO's: *RESJAC*

A subrotina *RESJAC* também calcula resíduos das equações diferenciais ordinárias no tempo do sistema a integrar, mas na situação específica em que a variável dependente do tempo correspondente a uma posição de um nó de separação é incrementada. Isto faz com que se evite o cruzamento de nós de separação pela redução do incremento.

2.3.3 Manual de utilização

Para cada novo problema o utilizador do integrador deve verificar obrigatoriamente os seguintes pontos de forma a adaptar o programa ao problema:

- Actualizar o *MODULE MYPARAM*, modificando *MEQU*, *MNFM*, *MFR*, *MASEP*, *MLOUT* e verificando o valor de *INTAUX* no *PROGRAMA PRINCIPAL*; escrever *MESP* de acordo com o valor de *INTAUX*, o qual depende do intervalo de tempo da evolução do problema (tempos de saída de resultados);
- Definir *COMMON/ PARAM* referente aos parâmetros do problema e de acordo com o ficheiro *DADOS*; atenção à leitura e à escrita destes parâmetros no *PROGRAMA PRINCIPAL*;
- Definir *COMMON/ PARAG* referente ao valor máximo e/ou valor mínimo das posições das fronteiras móveis e de acordo com o ficheiro *DADOS*; *XSMIN*, *XSMAX* são lidos no *PROGRAMA PRINCIPAL*, onde há que reescrever a aproximação às fronteiras móveis consoante o problema; na subrotina *RES*, logo no seu início, volta-se à definição de *XSMIN* e *XSMAX*;
- Completar o ficheiro *DADOS* cujos valores são lidos em *ENTRAS* e também no *PROGRAMA PRINCIPAL*; notar que as malhas iniciais são obtidas a partir das condições iniciais do sistema de equações às derivadas parciais;

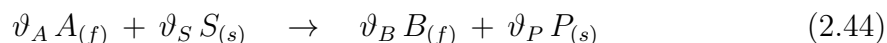
- Definir as condições fronteiras $BC1$, $BC2$, BCL e BCR ; se alguma destas for dependente do tempo, há que acrescentar essa componente, sendo T no *PROGRAMA PRINCIPAL*, $TINICIAL$ em *ENTRAS* e $TEMPO$ em *RES* e *RESJAC*; não usar instrução *COMMON/ PARAM*;
- Definir as funções $F1$ e $F2$; no caso de termos uma expressão do tipo $1/X$ convém impor $X \neq 0$ ou substituir X por $(X + 10^{-15})$;
- Definir a subrotina *FDPGM*, ou seja, definir as matrizes $DXS(IIFM, M, IFM)$, $DT(M, IFM)$, $DYL(J, M, IFM)$, $DYR(J, M, IFM)$, $DDYDXL(J, M, IFM)$, $DDYDXR(J, M, IFM)$, sendo M o índice da relação não linear na fronteira móvel IFM ; note-se que *FDPGM* é subrotina muda se só tivermos condição fronteira do tipo linear;
- Definir a subrotina *FCN* das equações associadas às posições das fronteiras móveis;
- Reescrever $PXS(KCXS, IFM)$ e $DXSDT(KCXS, IFM)$ no *PROGRAMA PRINCIPAL*, para impressão das trajectórias das fronteiras móveis e respectivas velocidades; lembrar que depois da chamada de *LSODISE*, a partir do vector YV obtemos a posição, num determinado instante, da fronteira móvel IFM através de $PXS(KCXS, IFM) = YV(IPFL(IFM))$; para esse instante se quisermos a velocidade da fronteira móvel basta considerar a igualdade $DXSDT(KCXS, IFM) = YDOTI(IPFL(IFM))$;
- Reescrever $XTR(J, L, M)$ no *PROGRAMA PRINCIPAL*, para impressão das trajectórias dos nós móveis de separação, tendo em conta o número de elementos finitos de cada equação M .

2.4 Exemplos de Aplicação

Nesta secção aplicamos a nossa formulação do Método dos Elementos Finitos Móveis a uma série de problemas de Engenharia Química em que ocorrem uma ou mais fronteiras móveis, que nos permitem testar a fiabilidade da formulação e adquirir experiência no que concerne ao modo como ela deve ser aplicada.

2.4.1 Modelo do “núcleo decrescente” isotérmico (*Isothermal Shrinking Core Model*)

O modelo do “núcleo decrescente” é muito usado para descrever reacções heterogéneas não catalíticas, como referem Carabin e Berk (1992). Este modelo também foi estudado por Robalo et al. (2005). Simplificando podemos esquematizar uma dessas reacções da seguinte forma:



Neste esquema, ϑ_A , ϑ_S , ϑ_B e ϑ_P são os coeficientes estequiométricos do reagente A , do sólido S , do produto de reacção B e do sólido P , respectivamente. O reagente A difunde-se através da partícula e reage com o sólido S na superfície deste, produzindo sólido P e outro produto B . Por sua vez, B difunde-se através dos poros da partícula até ao exterior. Assumindo que as partículas de S são esféricas, a equação para a difusão de A na partícula é, na forma adimensional, dada por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial c}{\partial x} \quad ; \quad x_c(t) < x < 1, \quad t > 0 \quad (2.45)$$

Para adaptar este modelo à nossa formulação do Método de Elementos Finitos Móveis, estendemos o domínio espacial ao intervalo $[0, 1]$. Se $x_c(t)$ for a posição da interface móvel no instante t , consideramos uma primeira fase como sendo o subintervalo $[0, x_c(t)]$ e nela uma equação similar para a concentração de reagente A , cuja solução

deve ser a solução nula. A segunda fase é o subintervalo $[x_c(t), 1]$ e sobre este define-se o problema original. Lembramos que quando associamos a designação de fase a um intervalo real, aquela não tem significado físico-químico.

Assim, o modelo é descrito por duas equações às derivadas parciais dadas por (Carabin e Berk (1992)):

$$\frac{\partial y_1}{\partial t} = \frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial y_1}{\partial x} \quad ; \quad 0 < x < x_c(t), t > 0 \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial t} = \frac{\partial^2 y_2}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial y_2}{\partial x} \quad ; \quad x_c(t) < x < 1, t > 0 \quad (2.47)$$

As equações anteriores estão sujeitas às seguintes condições de fronteira:

$$y_1 = 0 \quad ; \quad x = 0 \quad (2.48)$$

$$y_1 = 0 \quad ; \quad x = x_c(t) \quad (2.49)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial x} = Da y_2^n \quad ; \quad x = x_c(t) \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial x} = Bi_m (1 - y_2) \quad ; \quad x = 1 \quad (2.51)$$

Quanto às condições iniciais, estas são dadas por:

$$y_1 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.52)$$

$$y_2 = 1 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.53)$$

$$x_c(t) = 1 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.54)$$

Finalmente, a velocidade da interface móvel é dada por:

$$\frac{dx_c}{dt} = -\gamma Da y_2^n \quad ; \quad x = x_c(t) \quad (2.55)$$

Descrevemos agora as variáveis e os parâmetros do problema:

- y_1 : concentração adimensional de reagente A na primeira fase, $y_1 = C_A/C_{Ab}$;
- y_2 : concentração adimensional de reagente A na segunda fase, $y_2 = C_A/C_{Ab}$;
- C_A : concentração molar de A (kmol m^{-3});
- C_{Ab} : concentração molar de A à volta da partícula (*bulk*) (kmol m^{-3});
- R_s : raio da partícula (m);
- R : raio na esfera (m);
- x : variável adimensional de espaço, $x = R/R_s$;
- D : difusividade efectiva de A ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$);
- t_d : tempo característico, $t_d = R_s^2/D$ (s);
- τ : tempo (s);
- t : variável adimensional de tempo, $t = \tau/t_d$;
- A^* : factor pré-exponencial;
- T_b : temperatura à volta da partícula (*bulk*) (K);
- E : energia de activação (J kmol^{-1});
- R_g : constante universal do gases perfeitos ($\text{J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$);
- β : número de Arrhenius, $\beta = E/(R_g T_b)$;

- Da : número de Damköhler ($Da = A^* e^{-\beta} R_s C_{Ab}^{m-1} / D$);
- k_m : coeficiente de transferência de massa (m s^{-1});
- Bi_m : número de Biot para transferência de massa externa, $Bi_m = k_m R_s / D$;
- M_S : peso molecular de S (kg kmol^{-1});
- ρ_S : densidade de S (kg m^{-3});
- ϑ : coeficiente estequiométrico;
- γ : factor adimensional ($\gamma = \vartheta_S M_S C_{Ab} / \vartheta_A \rho_S$);
- n : ordem da reacção.

Convém neste ponto salientar algo que será transversal a todas as aplicações do MEFM que apresentamos. Uma vez que as interfaces móveis funcionam globalmente como nós de separação, no algoritmo desenvolvido a posição de uma interface móvel nunca coincide com um extremo fixo do domínio espacial. Por conseguinte, se no instante inicial uma fronteira móvel se encontra num dos extremos fixos, iremos considerar um modelo aproximado no qual essa fronteira móvel se encontra inicialmente muito próximo do extremo fixo, mas não coincidente. Neste modelo aproximado teremos também um novo instante inicial e as malhas iniciais são calculadas de acordo com a escolha das posições iniciais das fronteiras móveis.

Assim, a equação (2.54) é substituída por:

$$x_c(t) = 0.999 \quad ; \quad t = t_0 \quad (2.56)$$

Para calcular t_0 e as ordenadas da malha inicial de cada uma das variáveis dependentes podemos recorrer à designada solução de estado pseudo estacionário ou às condições do problema.

Precisamos de uma aproximação do instante t_0 para o qual a fronteira móvel se encontra em $x = 0.999$, uma vez que para $t = 0$ ela encontra-se em $x = 1$. Considerando uma cinética linear ($n = 1$), aproximamos a condição (2.55) por:

$$\begin{aligned}\frac{x_c - 1}{t_0} &= -\gamma Da y_2(x_c, t_0) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow t_0 &= \frac{0.001}{\gamma Da y_2(x_c, t_0)}\end{aligned}\quad (2.57)$$

Para determinarmos t_0 , falta o valor de $y_2(x_c, t_0)$, o qual podemos obter a partir de uma aproximação da condição (2.50):

$$\begin{aligned}\frac{y_2(1, t_0) - y_2(x_c, t_0)}{1 - x_c} &= Da y_2(x_c, t_0) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow y_2(x_c, t_0) &= \frac{y_2(x_c, 0)}{1 + 0.001 Da} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow y_2(x_c, t_0) &= \frac{1}{1 + 0.001 Da}\end{aligned}\quad (2.58)$$

De seguida procede-se à simulação numérica em função dos parâmetros específicos do problema que, como se viu, influenciam o valor de t_0 e das ordenadas das malhas iniciais.

Nas simulações numéricas realizadas, para a variável dependente y_1 consideramos 2 elementos finitos e para y_2 o número de elementos finitos é 7. Em qualquer um destes elementos finitos tomamos 10 nós interiores. Quanto às constantes $C_{m,l}^i$ que definem as penalizações dos movimentos dos nós, são as que por norma usamos.

Uma vez que $\frac{dx_c}{dt}$ é negativa para qualquer instante, há que impor um limite mínimo ($XSMIN$) para a posição da interface móvel. Por fim, dizer que se optou por escolher malhas iniciais uniformes para cada uma das variáveis dependentes. Assim, a primeira fase é decomposta em 2 subintervalos de igual comprimento, enquanto que a segunda fase é decomposta em 7 subintervalos de igual comprimento. Para y_1 as ordenadas da malha inicial são todas nulas e para y_2 as ordenadas da malha inicial crescem linearmente desde $y = y_2(x_c, t_0)$ até $y = 1$.

O número de Damköhler (Da) é o parâmetro cuja variação é estudada. Os valores dos

outros parâmetros encontram-se na tabela seguinte:

Bi_m	10^3
γ	10^3
n	1

(2.59)

Nas simulações que apresentamos, uma vez que os valores de Bi_m , γ e n são fixos, apenas o valor de Da influencia o tempo necessário para que a fronteira móvel atinja o valor $XSMIN$. A este tempo, o tempo adimensional no instante em que a fronteira móvel atinge o valor $XSMIN$, designamos por tempo total de reacção (t_f).

De seguida exibimos os parâmetros de simulação:

$INDIC$	33
$XSMIN$	10^{-3}
$TOL1$	10^{-9}
$TOL2$	10^{-9}
$C_{m,l}^1$	10^{-5}
$C_{m,l}^2$	0
$C_{m,l}^3$	10^{-3}
$C_{m,l}^4$	10^{-2}
$C_{m,l}^5$	10^{-5}
$C_{m,l}^6$	10^{-5}

(2.60)

Com estes valores dos parâmetros foram realizadas seis simulações, mantendo os valores de $Bi_m = 10^3$, $\gamma = 10^3$ e $n = 1$ e fazendo variar o valor de Da . Para $Da = 0.3$ o tempo total de reacção obtido é $t_f = 0.3874 \times 10^{-2}$, para $Da = 1$ o tempo total de reacção obtido é $t_f = 0.1708 \times 10^{-2}$, para $Da = 3$ o tempo total de reacção obtido é $t_f = 0.2049 \times 10^{-2}$, para $Da = 10$ o tempo total de reacção obtido é $t_f = 0.2134 \times 10^{-1}$, para $Da = 100$ o tempo total de reacção obtido é $t_f = 0.3254 \times 10^{-1}$ e finalmente para $Da = 1000$ o tempo total de reacção obtido é $t_f = 0.3253 \times 10^{-1}$.

O tempo de computação (CPU) nas simulações numéricas deste problema varia entre 8s e 100s, sendo maior quanto mais elevado o número de Damköhler.

A seguir apresentamos uma colecção de figuras. Na figura (2.1) exibem-se os perfis de concentração do reagente A para os instantes em que a interface móvel x_c ocupa as posições 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 0.9 e considerando os parâmetros $Da = 10^3$, $Bi_m = 10^3$, $\gamma = 10^3$ e $n = 1$.

Na figura (2.2) podemos observar a taxa de reacção ($Da \times y_2$) na interface móvel x_c em função do tempo (normalizado pelo tempo total de reacção) para $Da = 0.3$, $Da = 1$, $Da = 3$, $Da = 10$ e $Da = 100$, sendo os outros parâmetros $Bi_m = 10^3$, $\gamma = 10^3$ e $n = 1$.

Na figura (2.3) mostra-se a conversão ($1 - x_c^3$) na interface móvel x_c em função do tempo (normalizado pelo tempo total de reacção) para $Da = 0.3$, $Da = 1$, $Da = 3$, $Da = 10$ e $Da = 100$, sendo os outros parâmetros $Bi_m = 10^3$, $\gamma = 10^3$ e $n = 1$.

Os valores escolhidos para o parâmetro Da ilustram três tipos de situação. A primeira situação corresponde a valores mais elevados de Da , casos de $Da = 10$, $Da = 100$ e $Da = 1000$ em que há controlo da difusão.

Das figuras (2.1) e (2.2) podemos concluir que a concentração decresce abruptamente à medida que o reagente penetra na partícula. A taxa de reacção decresce de tal modo nos primeiros instantes que a taxa média de reacção é inferior à da das outras situações, resultando num tempo total de reacção t_f superior. Para $Da \geq 10$, quanto maior for Da maior é t_f .

A segunda situação é ilustrada pelo caso $Da = 3$, para o qual começa por existir controlo da reacção, passando depois para controlo da difusão. Na figura (2.2) podemos observar que a taxa de reacção decresce até 50% do tempo total de reacção e nos restantes 50% mantém-se constante. Aliás quando se está a meio do tempo total de reacção a conversão já é quase de 100% como se pode ver na figura (2.3).

Ilustremos agora a terceira situação na qual há controlo da reacção, casos de $Da = 0.3$

e $Da = 1$.

Na figura (2.2) podemos constatar que a taxa de reacção se mantém essencialmente constante ao longo de toda a reacção, em especial no caso $Da = 0.3$ em que a concentração na fronteira móvel se mantém próxima do valor 1. Como a taxa média de reacção é maior para $Da = 1$ do que para $Da = 0.3$, resulta que o tempo total de reacção é inferior para $Da = 1$.

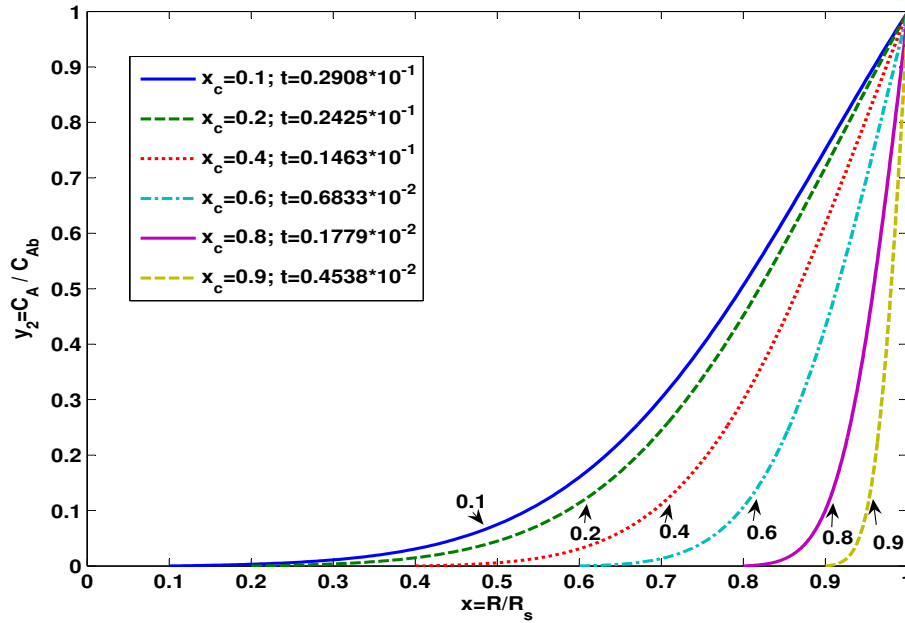


Figura 2.1: Modelo do “núcleo” decrescente isotérmico: perfis de concentração adimensional do reagente A para os instantes em que a interface móvel x_c ocupa as posições adimensionais 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 0.9 e considerando os parâmetros $Da = 10^3$, $Bi_m = 10^3$, $\gamma = 10^3$ e $n = 1$

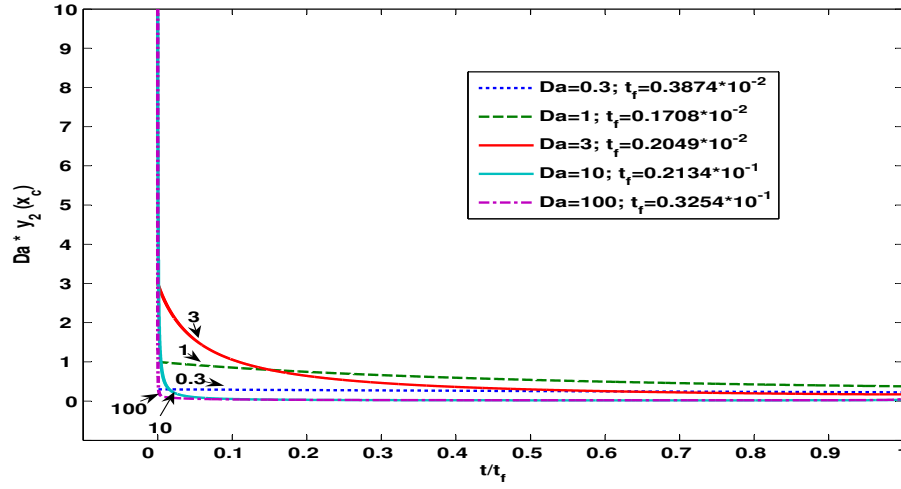


Figura 2.2: Modelo do “núcleo” decrescente isotérmico: taxa de reacção adimensional na interface móvel em função do tempo (normalizado pelo tempo total de reacção) para $Da = 0.3$, $Da = 1$, $Da = 3$, $Da = 10$ e $Da = 100$, sendo os outros parâmetros $Bi_m = 10^3$, $\gamma = 10^3$ e $n = 1$

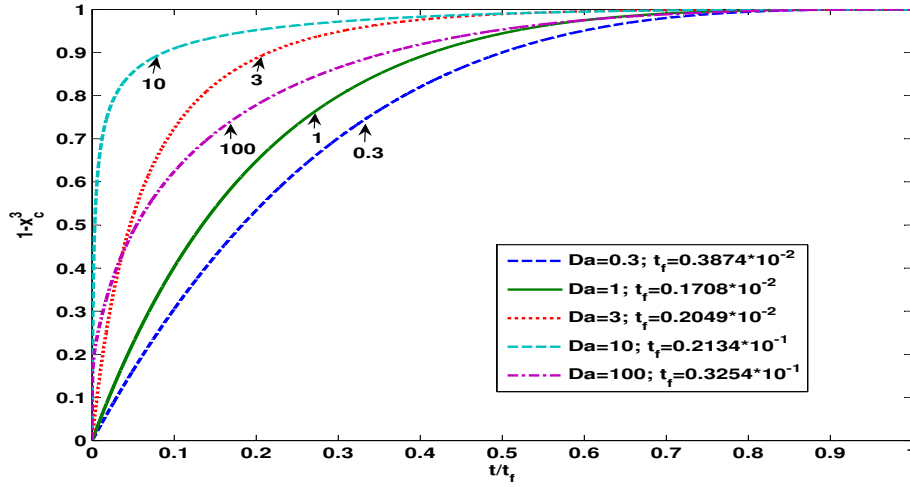


Figura 2.3: Modelo do “núcleo” decrescente isotérmico: conversão adimensional na interface móvel em função do tempo (normalizado pelo tempo total de reacção) para $Da = 0.3$, $Da = 1$, $Da = 3$, $Da = 10$ e $Da = 100$, sendo os outros parâmetros $Bi_m = 10^3$, $\gamma = 10^3$ e $n = 1$

2.4.2 Modelo do “núcleo decrescente” não-isotérmico (*Non-Isothermal Shrinking Core Model*)

No caso não isotérmico as equações de equilíbrio de massa são combinadas com equações de equilíbrio de energia, tendo em conta que agora o número de Damköhler depende da temperatura. Em relação ao modelo do caso isotérmico, mantém-se o domínio espacial decomposto em duas fases separadas por uma interface móvel. Em ambas as fases está definida a função temperatura denotada por y_1 e y_2 , respectivamente. Na segunda fase consideramos ainda a concentração do reagente A denotada por y_3 .

Simplificamos a escrita do número de Damköhler na fronteira móvel da seguinte forma, sendo θ_c a temperatura adimensional nesse nó:

$$Da = \phi \exp \left(\frac{-\beta}{1 + \theta_c} \right) \quad (2.61)$$

De seguida escrevemos as equações adimensionais às derivadas parciais que descrevem o problema (Carabin e Berk (1992)):

$$\frac{\partial y_1}{\partial t} = Fo_1 \left(\frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial y_1}{\partial x} \right) \quad ; \quad 0 < x < x_c(t), t > 0 \quad (2.62)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial t} = Fo_2 \left(\frac{\partial^2 y_2}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial y_2}{\partial x} \right) \quad ; \quad x_c(t) < x < 1, t > 0 \quad (2.63)$$

$$\frac{\partial y_3}{\partial t} = \frac{\partial^2 y_3}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial y_3}{\partial x} \quad ; \quad x_c(t) < x < 1, t > 0 \quad (2.64)$$

As condições de fronteira a que satisfazem as variáveis dependentes são:

$$\frac{\partial y_1}{\partial x} = 0 \quad ; \quad x = 0 \quad (2.65)$$

$$-\kappa \frac{\partial y_1}{\partial x} + \frac{\partial y_2}{\partial x} - \alpha \exp\left(\frac{-\beta}{1+y_1}\right) y_3^n = 0 \quad ; \quad x = x_c(t) \quad (2.66)$$

$$y_1 = y_2 \quad ; \quad x = x_c(t) \quad (2.67)$$

$$\frac{\partial y_3}{\partial x} = Da y_3^n \quad ; \quad x = x_c(t) \quad (2.68)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial x} = -Bi_h y_2 \quad ; \quad x = 1 \quad (2.69)$$

$$\frac{\partial y_3}{\partial x} = Bi_m (1 - y_3) \quad ; \quad x = 1 \quad (2.70)$$

Por outro lado temos as seguintes condições iniciais:

$$y_1 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.71)$$

$$y_2 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.72)$$

$$y_3 = 1 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.73)$$

$$x_c(t) = 1 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.74)$$

A equação para a fronteira móvel é dada por:

$$\frac{dx_c}{dt} = -\gamma Da y_3^n \quad ; \quad x = x_c(t) \quad (2.75)$$

Passamos agora à descrição das variáveis e dos parâmetros do modelo:

- T_b : temperatura à volta da partícula (*bulk*) (K);
- T_1 : temperatura na primeira fase (K);
- T_2 : temperatura na segunda fase (K);
- y_1 : temperatura adimensional na primeira fase, $y_1 = (T_1 - T_b)/T_b$;
- y_2 : temperatura adimensional na segunda fase, $y_2 = (T_2 - T_b)/T_b$;
- C_A : concentração molar de A (kmol m^{-3});
- C_{Ab} : concentração molar de A à volta da partícula (*bulk*) (kmol m^{-3});
- y_3 : concentração adimensional de reagente A na segunda fase, $y_3 = C_A/C_{Ab}$;
- R_s : raio da partícula (m);
- R_c : posição da interface móvel (m);
- x : variável adimensional de espaço, $x = R/R_s$, onde R é o raio na esfera;
- x_c : posição adimensional de espaço da fronteira móvel, $x = R_c/R_s$;
- D : difusividade efectiva de A ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$);
- t_d : tempo característico, $t_d = R_s^2/D$ (s);
- t : variável adimensional de tempo, $t = \tau/t_d$, onde τ é o tempo (s);
- A^* : factor pré-exponencial;
- E : energia de activação (J kmol^{-1});
- R_g : constante universal do gases perfeitos ($\text{J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$);
- β : número de Arrhenius, $\beta = E/(R_g T_b)$;
- Da : número de Damköhler ($Da = A^* \exp(-\beta/(1 + y_2)) R_s C_{Ab}^{n-1}/D$);
- k_m : coeficiente de transferência de massa (m s^{-1});

- Bi_m : número de Biot para transferência de massa externa, $Bi_m = k_m R_s / D$;
- h : coeficiente de transferência de calor externa ($\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$);
- k_1 : condutividade de calor na primeira fase ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$);
- k_2 : condutividade de calor na segunda fase ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$);
- Bi_h : número de Biot para transferência de calor externa, $Bi_h = h R_s / k_2$;
- ΔH : calor de reacção (J kmol^{-1});
- α : calor de reacção adimensional, $\alpha = \Delta H A^* C_{Ab}^n R_s / t_d k_2$;
- κ : quociente entre as condutividades térmicas da primeira e da segunda fases, $\kappa = k_1 / k_2$;
- ρ_1 : massa volúmica da primeira fase (kg m^{-3});
- ρ_2 : massa volúmica da segunda fase (kg m^{-3});
- Cp_1 : capacidade calorífica na primeira fase ($\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$);
- Cp_2 : capacidade calorífica na segunda fase ($\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$);
- Fo_1 : número de Fourier na primeira fase, $Fo_1 = (k_1 / \rho_1 Cp_1) t_d / R_s^2$;
- Fo_2 : número de Fourier na segunda fase, $Fo_2 = (k_2 / \rho_2 Cp_2) t_d / R_s^2$;
- M_S : peso molecular de S (kg kmol^{-1});
- ρ_S : densidade de S (kg m^{-3});
- ϑ : coeficiente estequiométrico;
- γ : factor adimensional ($\gamma = \vartheta_S M_S C_{Ab} / \vartheta_A \rho_S$);
- n : ordem da reacção.

O parâmetro cuja variação estudamos é o parâmetro α . Assim, para todas as simulações numéricas usamos os seguintes valores de parâmetros:

Bi_m	10^3
Bi_h	10^3
β	20.9
κ	1.4
n	1
ϕ	3.7×10^8
γ	4.1×10^{-4}
Fo_1	1
Fo_2	1

(2.76)

Analogamente ao que foi referido para o caso isotérmico, há necessidade de considerar um modelo aproximado em que para o primeiro instante (t_0) a fronteira móvel não se encontra no extremo fixo do domínio espacial, mas suficientemente próximo. Escolhemos para posição inicial da fronteira móvel

$$x_c(t) = 0.999 \quad ; \quad t = t_0 \quad (2.77)$$

Nas simulações numéricas que apresentamos consideramos 3 elementos finitos para as variáveis y_1 e y_2 e com 4 elementos finitos para a variável y_3 . Em qualquer um destes elementos finitos consideram-se 10 nós interiores. Apesar das malhas poderem ser independentes, escolhemos para y_2 e y_3 os nós de separação interiores $x = 0.99925$, $x = 0.99945$ e $x = 0.99975$. Já para y_1 os nós de separação interiores são $x = 0.9985$ e $x = 0.99875$.

Depois desta escolha há que definir t_0 e as ordenadas das malhas iniciais, tendo em conta as condições de fronteira e as condições iniciais do problema. Repetindo o que foi feito para o caso isotérmico seguem-se as aproximações:

$$\begin{aligned}\frac{x_c - 1}{t_0} &= -\gamma \phi \exp\left(\frac{-\beta}{1 + \theta_c}\right) y_3(x_c, t_0) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow t_0 &= \frac{0.001}{\gamma \phi \exp\left(\frac{-\beta}{1 + \theta_c}\right) y_3(x_c, t_0)}\end{aligned}\quad (2.78)$$

$$\begin{aligned}\frac{y_3(1, t_0) - y_3(x_c, t_0)}{1 - x_c} &= \phi \exp\left(\frac{-\beta}{1 + \theta_c}\right) y_3(x_c, t_0) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow y_3(x_c, t_0) &= \frac{1}{1 + 0.001 \phi \exp\left(\frac{-\beta}{1 + \theta_c}\right)}\end{aligned}\quad (2.79)$$

Por outro lado, considerando que para as malhas iniciais escolhidas a temperatura só não é nula na interface móvel, a partir da equação (2.66) obtemos uma aproximação do valor inicial de θ_c :

$$\begin{aligned}-\kappa \frac{\theta_c - 0}{0.00025} + \frac{0 - \theta_c}{0.00025} &= \alpha \exp\left(\frac{-\beta}{1 + \theta_c}\right) y_3(x_c, t_0) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \theta_c &= \frac{-0.00025 \alpha \exp\left(\frac{-\beta}{1 + \theta_c}\right) y_3(x_c, t_0)}{\kappa + 1}\end{aligned}\quad (2.80)$$

Combinando as equações (2.79) e (2.80) obtemos os valores de θ_c e $y_3(x_c, t_0)$ que podemos usar para determinar t_0 . No que concerne à variável y_3 as ordenadas da malha inicial crescem de modo linear entre $y_3(x_c, t_0)$ e 1. Referir também que se mantém em relação ao caso isotérmico os valores de $INDIC$, $XSMIN$, $TOL1$, $TOL2$ e das constantes que definem as penalizações dos movimentos dos nós.

Os tempos de computação no caso não isotérmico variam entre 60s e 120s. Este valor superior ocorre apenas em duas simulações e está relacionado com a aproximação ao

limite mínimo imposto à fronteira móvel, ou seja, para x_c próximo de $XSMIN$ o integrador necessita de mais iterações e por conseguinte um maior tempo de computação.

A figura (2.4) mostra a temperatura na fronteira móvel em função do tempo adimensional quando α toma os valores -3.8×10^3 , -3.8×10^4 , -3.8×10^5 , -3.8×10^6 , -1.5×10^7 , -3.8×10^7 , -5.0×10^7 , -6.5×10^7 e -7.5×10^7 .

Na figura (2.5) podemos ver a taxa de reacção ($Da \times y_3(x_c)$) na fronteira móvel em função do tempo adimensional quando α toma os valores -3.8×10^3 , -3.8×10^4 , -3.8×10^5 , -3.8×10^6 , -1.5×10^7 , -3.8×10^7 , -5.0×10^7 , -6.5×10^7 e -7.5×10^7 .

Na figura (2.6) podemos ver como evolui a posição da interface móvel x_c ao longo do tempo (adimensional) quando α toma os valores -3.8×10^3 , -3.8×10^6 e -3.8×10^7 .

A figura (2.7) exhibe o tempo total de reacção em função do calor de reacção adimensional α .

As figuras (2.4), (2.5) e (2.7) permitem perceber o modo como o calor de reacção adimensional (α) influencia a cinética da reacção. Na figura (2.7) podemos verificar que o tempo total de reacção adimensional diminui com o aumento do calor de reacção. Temos, no entanto, duas situações distintas para a gama de valores testada do parâmetro α .

Para $-\alpha \in [3.8 \times 10^3, 1.5 \times 10^7]$ o tempo total de reacção diminui de 82797 segundos para 79479 segundos. A partir daquele ponto, o tempo de reacção diminui abruptamente, sendo 64229 segundos quando $-\alpha = 7.5 \times 10^7$. Esta diferença de comportamento é bem visível nas figuras (2.4) e (2.5).

Para valores de $-\alpha$ inferiores a 1.5×10^7 a temperatura na fronteira móvel mantém-se próximo de zero e a taxa de reacção ($Da(\theta_c) y_3(x_c, t)$) essencialmente não se altera.

Para valores de $-\alpha$ superiores a 1.5×10^7 , um pequeno incremento (relativo) do parâmetro afecta sensivelmente a taxa de reacção e a temperatura na fronteira móvel, as quais se tornam abruptas, apesar da diminuição da concentração de reagente ($y_3(x_c, t)$) na fronteira móvel. Depois de atingirem um máximo, a taxa de reacção

e a temperatura na fronteira móvel decrescem.

Quanto à simulação numérica queremos salientar a importância de uma boa escolha de condições iniciais no modelo aproximado que consideramos. Neste exemplo há valores próximos do limite da dupla precisão da máquina, que corresponde a dezasseis algarismos significativos correctos. Uma vez que não podemos controlar estas dificuldades inerentes à capacidade da máquina de cálculo devemos ser o mais rigorosos possíveis nas condições iniciais. Pequenas alterações nestes dados iniciais podem produzir resultados errados.

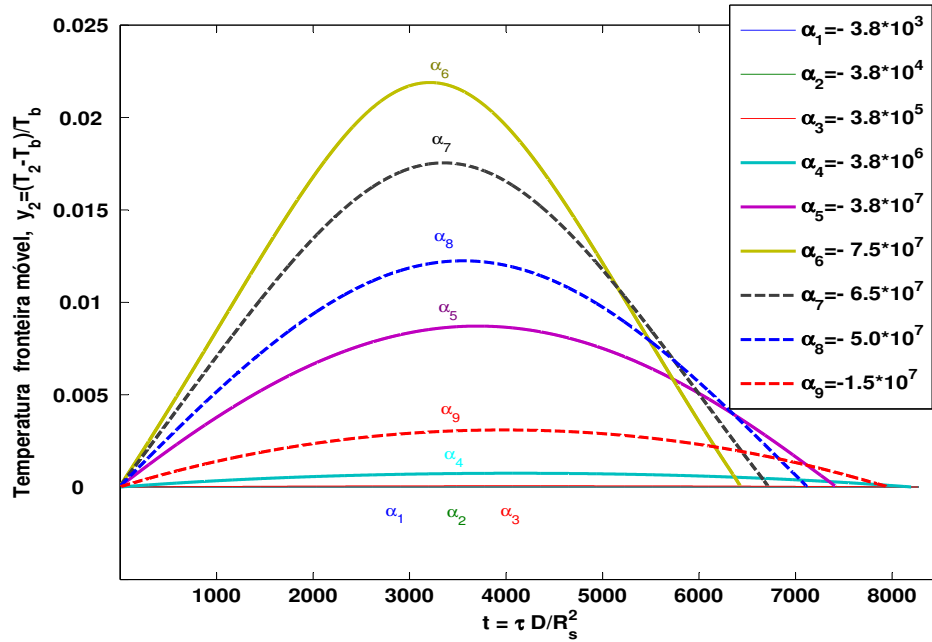


Figura 2.4: Modelo do “núcleo” decrescente não-isotérmico: temperatura adimensional na fronteira móvel em função do tempo adimensional quando α toma os valores -3.8×10^3 , -3.8×10^4 , -3.8×10^5 , -3.8×10^6 , -1.5×10^7 , -3.8×10^7 , -5.0×10^7 , -6.5×10^7 e -7.5×10^7 e para os outros parâmetros fixados em $Bi_m = 10^3$, $Bi_h = 10^3$, $\beta = 20.9$, $\kappa = 1.4$, $n = 1$, $Da(\theta = 0) = 3.7 \times 10^8 \times e^{-20.9}$, $\gamma = 4.1 \times 10^{-4}$, $For_1 = 1$ e $For_2 = 1$

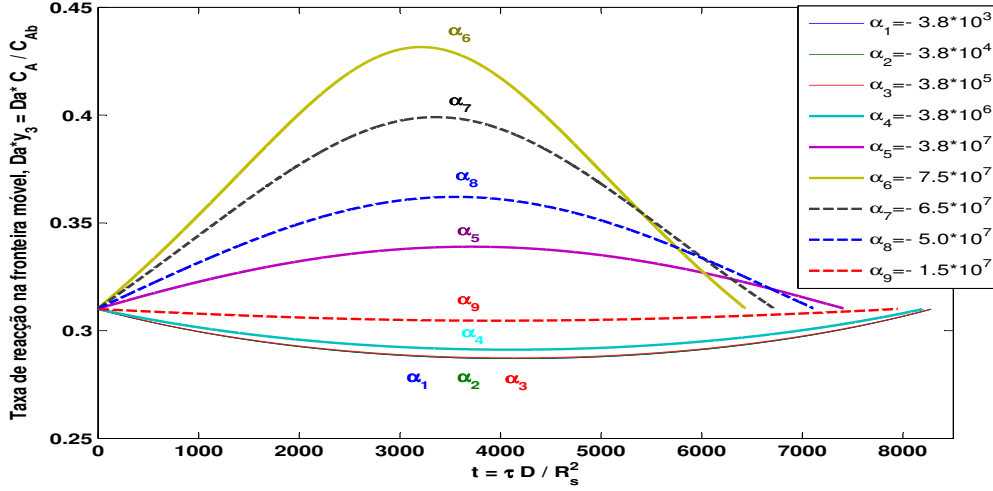


Figura 2.5: Modelo do “núcleo” decrescente não-isotérmico: taxa de reacção adimensional ($Da \times y_3(x_c)$) na fronteira móvel em função do tempo adimensional quando α toma os valores -3.8×10^3 , -3.8×10^4 , -3.8×10^5 , -3.8×10^6 , -1.5×10^7 , -3.8×10^7 , -5.0×10^7 , -6.5×10^7 e -7.5×10^7 e para os outros parâmetros fixados em $Bi_m = 10^3$, $Bi_h = 10^3$, $\beta = 20.9$, $\kappa = 1.4$, $n = 1$, $Da(\theta = 0) = 3.7 \times 10^8 \times e^{-20.9}$, $\gamma = 4.1 \times 10^{-4}$, $Fo_1 = 1$ e $Fo_2 = 1$

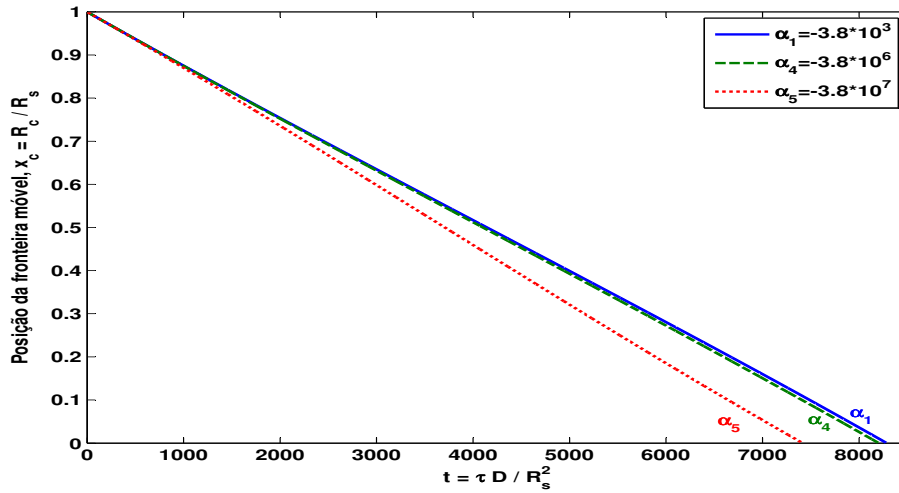


Figura 2.6: Modelo do “núcleo” decrescente não-isotérmico: posição adimensional da interface móvel x_c em função do tempo adimensional quando α toma os valores -3.8×10^3 , -3.8×10^6 e -3.8×10^7 e para os outros parâmetros fixados em $Bi_m = 10^3$, $Bi_h = 10^3$, $\beta = 20.9$, $\kappa = 1.4$, $n = 1$, $Da(\theta = 0) = 3.7 \times 10^8 \times e^{-20.9}$, $\gamma = 4.1 \times 10^{-4}$, $Fo_1 = 1$ e $Fo_2 = 1$

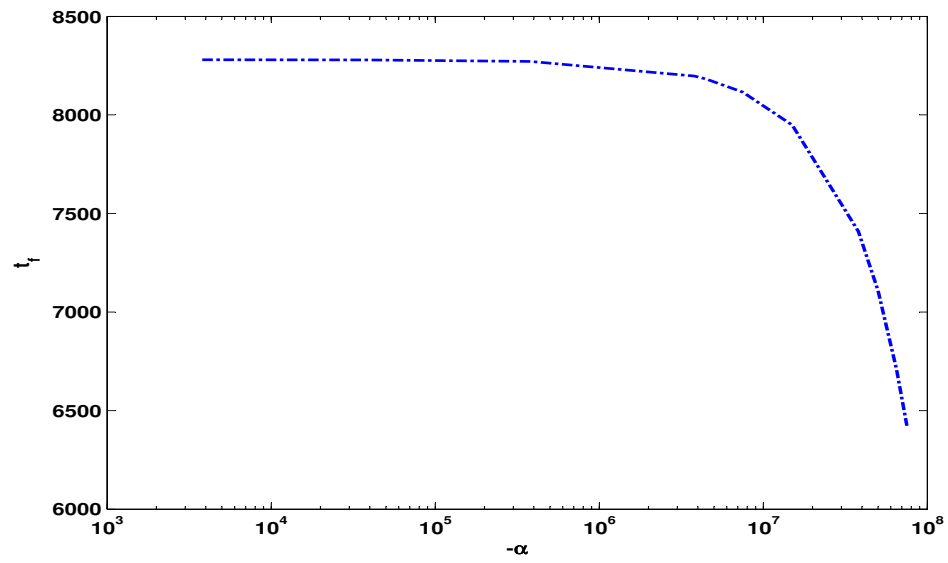


Figura 2.7: Modelo do “núcleo” decrescente não-isotérmico: tempo total de reacção adimensional em função do calor de reacção adimensional α , $\alpha = \Delta H A^* C_{Ab}^n R_s / t_d k_2$

2.4.3 Reacção de caustificação (*Causticizing Reaction*)

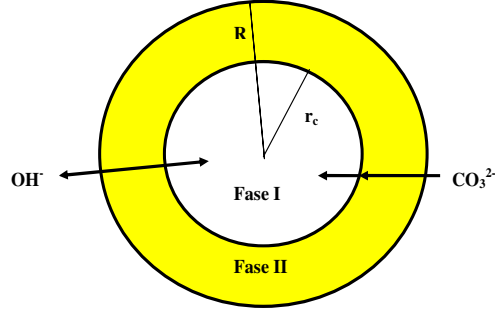


Figura 2.8: Reacção de caustificação: esquema da reacção de caustificação na partícula esférica de raio R

A reacção de caustificação é uma etapa importante no processo *kraft* de produção de pasta de papel. A cal viva (CaO) reage com carbonato de sódio (Na_2CO_3) resultando hidróxido de sódio ($NaOH$) e carbonato de cálcio ($CaCO_3$). A reacção é heterogénea e assume-se que a difusão controla o processo global, forçando a que a reacção ocorra numa interface móvel sólido/líquido. A difusão dos iões (OH^-) e (CO_3^{2-}) está representada na figura (2.8). Estes iões são considerados em equilíbrio químico, enquanto a interface se move para o centro das partículas.

As equações às derivadas parciais que descrevem o processo, em que t é o tempo expresso em segundos, são as seguintes (Duarte e Portugal (1995)):

$$\frac{\partial y_1}{\partial t} = \frac{De}{\epsilon R^2} \left(\frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial y_1}{\partial x} \right) \quad ; \quad 0 < x < x_c(t), t > 0 \quad (2.81)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial t} = \frac{De}{\epsilon R^2} \left(\frac{\partial^2 y_2}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial y_2}{\partial x} \right) \quad ; \quad 0 < x < x_c(t), t > 0 \quad (2.82)$$

$$\frac{\partial y_3}{\partial t} = \frac{De}{\epsilon R^2} \left(\frac{\partial^2 y_3}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial y_3}{\partial x} \right) \quad ; \quad x_c(t) < x < 1, t > 0 \quad (2.83)$$

$$\frac{\partial y_4}{\partial t} = \frac{De}{\epsilon R^2} \left(\frac{\partial^2 y_4}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial y_4}{\partial x} \right) \quad ; \quad x_c(t) < x < 1, t > 0 \quad (2.84)$$

As condições de fronteira a que satisfazem as variáveis dependentes são:

$$\frac{\partial y_1}{\partial x} = 0 \quad ; \quad x = 0 \quad (2.85)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial x} = 0 \quad ; \quad x = 0 \quad (2.86)$$

$$\frac{\partial y_3}{\partial x} - \frac{\partial y_1}{\partial x} - 2 \frac{\partial y_2}{\partial x} + 2 \frac{\partial y_4}{\partial x} = 0 \quad ; \quad x = x_c(t) \quad (2.87)$$

$$y_1^2 = K_{eq} y_2 \quad ; \quad x = x_c(t) \quad (2.88)$$

$$y_1 = y_3 \quad ; \quad x = x_c(t) \quad (2.89)$$

$$y_2 = y_4 \quad ; \quad x = x_c(t) \quad (2.90)$$

$$\frac{\partial y_3}{\partial x} = \frac{R k_L}{De} (\psi_3(t) - y_3) \quad ; \quad x = 1 \quad (2.91)$$

$$\frac{\partial y_4}{\partial x} = \frac{R k_L}{De} (\psi_4(t) - y_4) \quad ; \quad x = 1 \quad (2.92)$$

Nas equações anteriores $\psi_3(t)$ e $\psi_4(t)$ definem as concentrações à volta da partícula e ao longo do tempo dos iões OH^- e CO_3^{2-} , respectivamente:

$$\psi_3(t) = \begin{cases} 2.144 \text{ mol/l} & ; \quad 600 \leq t \leq 2400 \\ 2.254 \text{ mol/l} & ; \quad 2400 < t \leq 4200 \\ 2.279 \text{ mol/l} & ; \quad 4200 < t \leq 6000 \end{cases} \quad (2.93)$$

$$\psi_4(t) = \begin{cases} 0.228 \text{ mol/l} & ; \quad 600 \leq t \leq 2400 \\ 0.223 \text{ mol/l} & ; \quad 2400 < t \leq 4200 \\ 0.211 \text{ mol/l} & ; \quad 4200 < t \leq 6000 \end{cases} \quad (2.94)$$

Por outro lado temos as seguintes condições iniciais, sendo $t_0 = 600s$:

$$y_1 = 0 \quad ; \quad t = t_0 \quad (2.95)$$

$$y_2 = 0 \quad ; \quad t = t_0 \quad (2.96)$$

$$y_3 = 2.025 \quad ; \quad t = t_0 \quad (2.97)$$

$$y_4 = 0.337 \quad ; \quad t = t_0 \quad (2.98)$$

$$x_c(t) = 0.8 \quad ; \quad t = t_0 \quad (2.99)$$

A equação para a fronteira móvel é dada por:

$$\frac{dx_c}{dt} = -\frac{De}{R^2 C_{Ca(OH)_2}} \left(\frac{\partial y_4}{\partial x} - \frac{\partial y_2}{\partial x} \right) \quad ; \quad x = x_c(t) \quad (2.100)$$

Descrevemos agora as variáveis e os parâmetros do modelo:

- y_1 : concentração de iões OH^- na primeira fase (mol/l);
- y_2 : concentração de iões CO_3^{2-} na primeira fase (mol/l);
- y_3 : concentração de iões OH^- na segunda fase (mol/l);
- y_4 : concentração de iões CO_3^{2-} na segunda fase (mol/l);
- R : raio da partícula (m);

- x : variável espaço normalizada, $x = r/R$, sendo r a distância ao centro da esfera;
- x_c : posição da fronteira móvel normalizada, $x_c = r_c/R$, sendo r_c a distância da fronteira móvel ao centro da esfera ;
- t : variável tempo (s);
- De : difusividade dos iões na partícula sólida (m^2/s);
- K_{eq} : constante de equilíbrio (mol/l);
- k_L : coeficiente de transferência de massa (m/s);
- ϵ : porosidade (adimensional) das partículas;
- $C_{Ca(OH)_2}$: concentração inicial de $Ca(OH)_2$ (mol/l).

Os valores dos parâmetros estão na tabela seguinte:

De	$7.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
K_{eq}	50 mol/l
k_L	$5 \times 10^{-4} \text{ m/s}$
ϵ	0.1
R	$\sqrt{10^{-9}} \text{ m}$
$C_{Ca(OH)_2}$	27 mol/l

(2.101)

Escolhemos simular com 3 elementos finitos para qualquer uma das variáveis dependentes. Encontrando-se inicialmente a interface em $x_c = 0.8$, escolhemos para as variáveis definidas na primeira fase os nós de separação interiores $x = 0.5$ e $x = 0.6$ e para as variáveis da segunda fase os nós de separação interiores $x = 0.9$ e $x = 0.999$. Quanto ao número de pontos interiores por elemento finito é 2 na primeira fase e 3 na segunda fase.

No que respeita às ordenadas das malhas iniciais, levaremos novamente em conta as condições de fronteira e condições iniciais do problema. Aproximando as equações (2.85), (2.86), (2.91) e (2.92) obtém-se, respectivamente:

$$\frac{0 - y_1(0, t_0)}{0.5 - 0} = 0 \quad (2.102)$$

$$\frac{0 - y_2(0, t_0)}{0.5 - 0} = 0 \quad (2.103)$$

$$\frac{y_3(1, t_0) - 2.025}{1 - 0.999} = \frac{R k_L}{De} (2.144 - y_3(1, t_0)) \quad (2.104)$$

$$\frac{y_4(1, t_0) - 0.337}{1 - 0.999} = \frac{R k_L}{De} (0.228 - y_4(1, t_0)) \quad (2.105)$$

Tendo em conta as condições de fronteira na interface móvel e aproximando as mesmas, obtém-se as seguintes ordenadas iniciais na interface móvel:

$$y_1(0.8, t_0) = y_3(0.8, t_0) \quad (2.106)$$

$$y_2(0.8, t_0) = y_4(0.8, t_0) \quad (2.107)$$

$$y_1^2(0.8, t_0) = K_{eq} y_2(0.8, t_0) \quad (2.108)$$

$$\frac{2.025 - y_3(0.8, t_0)}{0.9 - 0.8} - \frac{y_1(0.8, t_0) - 0}{0.8 - 0.6} = 2 \frac{y_2(0.8, t_0) - 0}{0.8 - 0.6} - 2 \frac{0.337 - y_4(0.8, t_0)}{0.9 - 0.8} \quad (2.109)$$

Os restantes parâmetros de simulação mantiveram-se os usados nos exemplos anteriores, à excepção de alguns coeficientes de penalização do movimento dos nós e resumem-se na seguinte tabela:

$INDIC$	33
$XSMIN$	10^{-3}
$TOL1$	10^{-9}
$TOL2$	10^{-9}
$C_{m,l}^1$	*
$C_{m,l}^2$	0
$C_{m,l}^3$	10^{-3}
$C_{m,l}^4$	10^{-2}
$C_{m,l}^5$	10^{-5}
$C_{m,l}^6$	10^{-5}

(2.110)

O coeficiente $C_{m,l}^1$ toma o valor usual de 10^{-5} , à excepção dos segundo e terceiro elementos finitos das variáveis y_3 e y_4 . O objectivo de aumentar a força de mola nestes elementos finitos é o de empurrar o primeiro nó de separação para junto da fronteira móvel, pois existem gradientes de concentração nas partículas do reactor.

Duarte e Portugal (1995) usaram o Método dos Elementos Finitos Móveis baseado em polinómios de Hermite cúbicos. Como podemos verificar nas figuras seguintes, os nossos resultados reproduzem os de Duarte e Portugal (1995), com um tempo de computação (CPU) de aproximadamente 24s.

A seguir apresentamos uma colecção de figuras. Na figura (2.9) exibem-se os perfis da concentração de OH^- na partícula para os instantes $t = 604s$, $t = 2396s$, $t = 2404s$, $t = 4196$, $t = 4204s$ e $t = 6000s$. Na figura (2.10) exibem-se os perfis da concentração de CO_3^{2-} na partícula para os instantes $t = 604s$, $t = 2396s$, $t = 2404s$, $t = 4196$, $t = 4204s$ e $t = 6000s$. Na figura (2.11) constam as trajectórias dos nós de separação ao longo do tempo para o cálculo da concentração de CO_3^{2-} na partícula. Na figura (2.12) destaca-se a evolução da posição da fronteira móvel ao longo do tempo.

Nas figuras (2.9) e (2.10) podemos observar diferentes concentrações dos iões, as quais correspondem a reactores distintos em série. O tempo de retenção das partículas

em cada um dos três reactores (1800s) é suficiente para se atingir um novo estado de equilíbrio caracterizado por perfis suaves e uma velocidade quase constante da fronteira móvel. De facto só mesmo no final da reacção a velocidade da fronteira móvel aumenta, devido à difusão, como podemos verificar na figura (2.12).

Passando à figura (2.11), nela podemos observar o movimento dos nós de separação usados para caracterizar a concentração de CO_3^{2-} , estando sempre um próximo da interface móvel de forma a reproduzir perfis suaves na adjacência da interface.

Finalmente, uma nota em relação à inicialização deste problema. Sem esta preocupação só conseguimos arrancar a simulação numérica a partir do instante $t = 604s$. Com uma correcta inicialização conseguimos arrancar a partir do instante $t_0 = 600s$. Portanto, mais uma vez fica provada a importância da correcta inicialização, pois isso permite que os modelos melhor se aproximem dos problemas reais que eles descrevem.

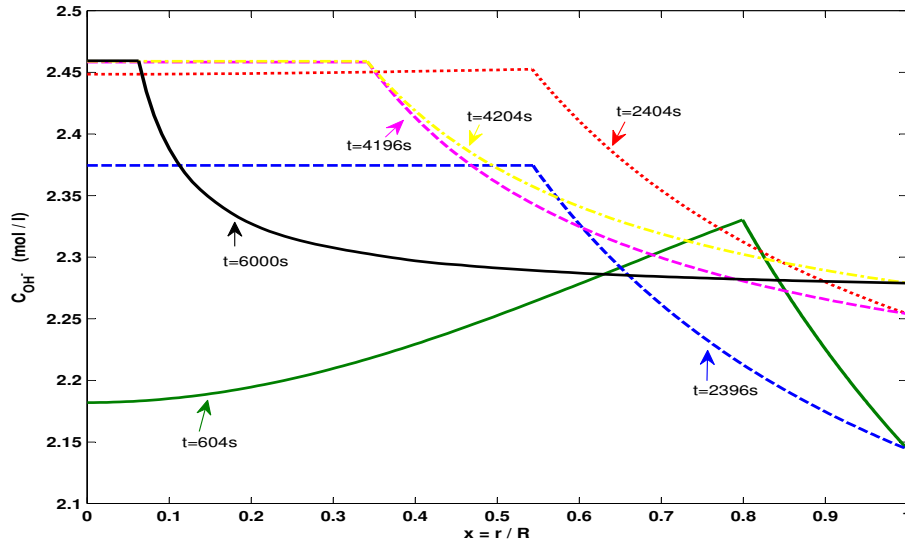


Figura 2.9: Reacção de caustificação: perfis da concentração de OH^- (mol/l) na partícula para os instantes $t = 604s$, $t = 2396s$, $t = 2404s$, $t = 4196s$, $t = 4204s$ e $t = 6000s$, considerando $De = 7.2 \times 10^{-12} m^2/s$, $K_{eq} = 50 mol/l$, $k_L = 5 \times 10^{-4} m/s$, $\epsilon = 0.1$, $R = \sqrt{10^{-9}} m$ e $C_{Ca(OH)_2} = 27 mol/l$, sendo x normalizada

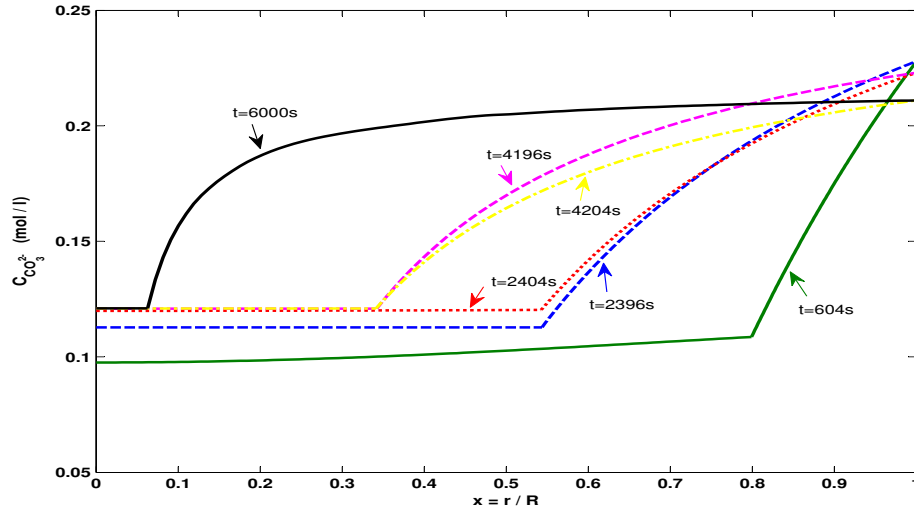


Figura 2.10: Reacção de caustificação: perfis da concentração de CO_3^{2-} (mol/l) na partícula para os instantes $t = 604s$, $t = 2396s$, $t = 2404s$, $t = 4196s$, $t = 4204s$ e $t = 6000s$, considerando $De = 7.2 \times 10^{-12} m^2/s$, $K_{eq} = 50 mol/l$, $k_L = 5 \times 10^{-4} m/s$, $\epsilon = 0.1$, $R = \sqrt{10^{-9}} m$ e $C_{Ca(OH)_2} = 27 mol/l$, sendo x normalizada

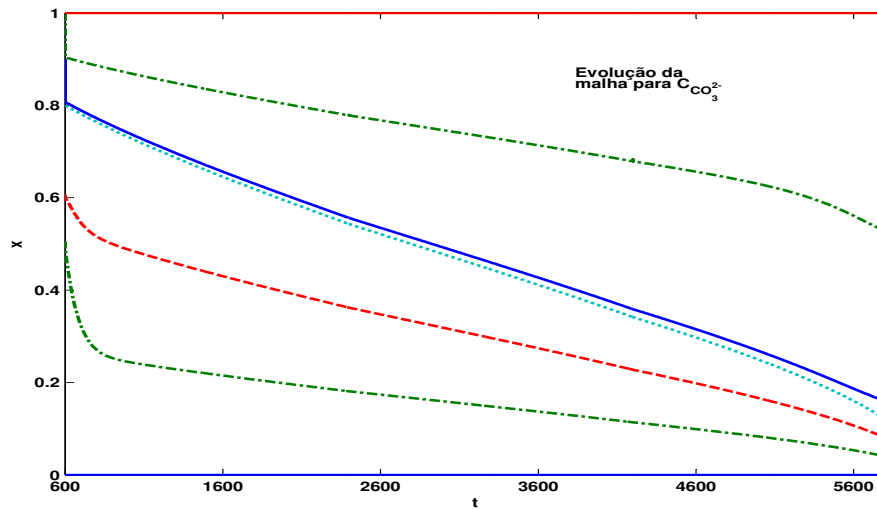


Figura 2.11: Reacção de caustificação: trajetórias (normalizadas) dos nós de separação para a concentração de CO_3^{2-} em função do tempo (s), considerando $De = 7.2 \times 10^{-12} m^2/s$, $K_{eq} = 50 mol/l$, $k_L = 5 \times 10^{-4} m/s$, $\epsilon = 0.1$, $R = \sqrt{10^{-9}} m$ e $C_{Ca(OH)_2} = 27 mol/l$

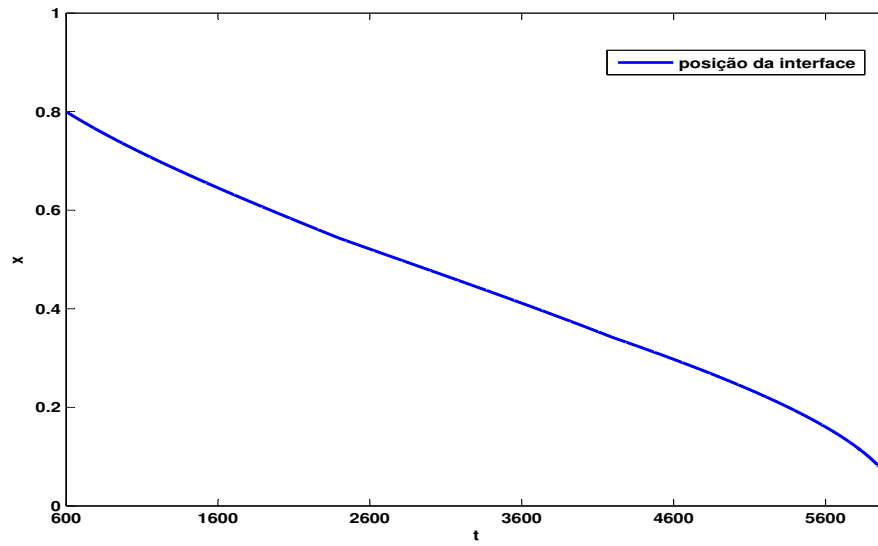


Figura 2.12: Reacção de caustificação: posição da interface móvel (normalizada) ao longo do tempo (s), considerando $De = 7.2 \times 10^{-12} m^2/s$, $K_{eq} = 50 mol/l$, $k_L = 5 \times 10^{-4} m/s$, $\epsilon = 0.1$, $R = \sqrt{10^{-9}} m$ e $C_{Ca(OH)_2} = 27 mol/l$

2.4.4 Eléctrodos de hidretos (*Hydride Electrodes*)

O modelo que se segue descreve o processo de descarga eléctrica em hidretos metálicos esféricos (Subramanian et al. (2000)). São três as etapas que compõem este processo:

- Reacção electroquímica $H_{ad} + OH^- = H_2O + e^-$;
- Nucleação e crescimento da fase α a partir da fase β ;
- Difusão de átomos de hidrogénio através da fase α até à superfície da partícula esférica.

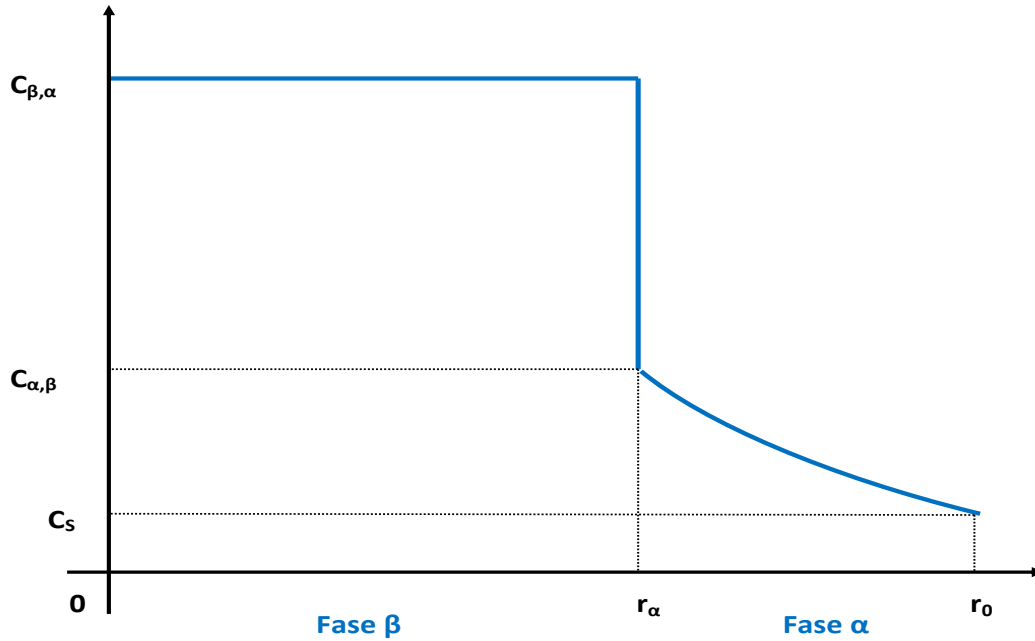


Figura 2.13: Eléctrodos de hidretos: esboço de um perfil da concentração de hidrogénio: a fase β é um círculo de raio r_α centrado na origem e a fase α é a coroa circular compreendida entre os raios r_α e r_0 , sendo r_0 o raio da partícula esférica

Suponhamos que o raio da partícula é r_0 e que a concentração inicial de hidrogénio no interior da partícula é $C_{\beta,\alpha}$. Denotamos por C_s a concentração de hidrogénio à superfície e por $C_{\alpha,\beta}$ a concentração na interface (r_α) entre as fases β e α . Na figura

(2.13) podemos observar um perfil da concentração de hidrogénio durante a descarga eléctrica.

Enquanto que na fase β a concentração de hidrogénio se mantém constante, na fase α a concentração de hidrogénio C é governada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{D_\alpha}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.111)$$

Por outro lado, na interface consideramos a equação de conservação de massa:

$$(C_{\beta,\alpha} - C_{\alpha,\beta}) \frac{dr_\alpha}{d\tau} = D_\alpha \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=r_\alpha} = -\frac{I r_0^3 \rho}{3 F r_\alpha^2} \quad (2.112)$$

Com o intuito de normalizar a variável espaço e adimensionalizar todas as variáveis seguiremos a seguinte mudança de variáveis:

$$x = \frac{r}{r_0} \quad ; \quad x_\alpha = \frac{r_\alpha}{r_0} \quad ; \quad y_2 = \frac{C}{C_{\alpha,\beta}} \quad ; \quad t = \frac{D_\alpha \tau}{r_0^2} \quad (2.113)$$

Substituindo na dupla igualdade (2.112) obtemos as seguintes equações:

$$\left. \frac{\partial y_2}{\partial x} \right|_{x=x_\alpha} = -\frac{I r_0^4 \rho}{3 F r_\alpha^2 D_\alpha C_{\alpha,\beta}} \quad (2.114)$$

$$\frac{dx_\alpha}{dt} = \frac{1}{\frac{C_{\beta,\alpha}}{C_{\alpha,\beta}} - 1} \left. \frac{\partial y_2}{\partial x} \right|_{x=x_\alpha} \quad (2.115)$$

Finalmente para abreviar notação sejam:

$$\delta = \frac{I r_0^4 \rho}{3 F r_\alpha^2 D_\alpha C_{\alpha,\beta}} \quad ; \quad \kappa = \frac{1}{\frac{C_{\beta,\alpha}}{C_{\alpha,\beta}} - 1} \quad (2.116)$$

De seguida e como fizemos para os outros exemplos escrevemos as equações às derivadas parciais que descrevem o problema:

$$\frac{\partial y_1}{\partial t} = 0 \quad ; \quad 0 < x < x_\alpha(t), t > 0 \quad (2.117)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial t} = \frac{\partial^2 y_2}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial y_2}{\partial x} \quad ; \quad x_\alpha(t) < x < 1, t > 0 \quad (2.118)$$

As condições de fronteira a que devem satisfazer as variáveis dependentes são:

$$y_1 = 1 + \frac{1}{\kappa} \quad ; \quad x = 0 \quad (2.119)$$

$$y_1 = 1 + \frac{1}{\kappa} \quad ; \quad x = x_\alpha(t) \quad (2.120)$$

$$y_2 = 1 \quad ; \quad x = x_\alpha(t) \quad (2.121)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial x} = -\delta \quad ; \quad x = 1 \quad (2.122)$$

Quanto às condições iniciais elas são dadas por:

$$y_1 = 1 + \frac{1}{\kappa} \quad ; \quad t = 0 \quad (2.123)$$

$$y_2 = 1 + \frac{1}{\kappa} \quad ; \quad t = 0 \quad (2.124)$$

$$x_\alpha(t) = 1 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.125)$$

Por outro lado a equação para a velocidade da fronteira móvel é dada por:

$$\frac{dx_\alpha}{dt} = \kappa \frac{\partial y_2}{\partial x} \quad ; \quad x = x_\alpha(t) \quad (2.126)$$

De seguida descrevemos as variáveis e parâmetros do modelo:

- $C_{\beta,\alpha}$: concentração constante de hidrogénio na fase β (mol/cm³);
- C : concentração de hidrogénio na fase α (mol/cm³);
- $C_{\alpha,\beta}$: concentração constante de hidrogénio na interface móvel (mol/cm³);
- y_1 : concentração constante adimensional de hidrogénio na fase β , $y_1 = C_{\beta,\alpha}/C_{\alpha,\beta}$;
- y_2 : concentração adimensional de hidrogénio na fase α , $y_2 = C/C_{\alpha,\beta}$;
- r : variável espaço (cm);
- r_0 : raio da partícula esférica (cm);
- x : variável espaço normalizada, $x = r/r_0$;
- r_α : posição da interface móvel (cm);
- x_α : posição da interface móvel normalizada, $x_\alpha = r_\alpha/r_0$;
- D_α : coeficiente de difusão na fase α (cm²/s);
- τ : variável tempo (s);
- t : variável tempo adimensional, $t = D_\alpha\tau/r_0^2$;
- κ : constante adimensional;
- δ : densidade de corrente adimensional;
- I : corrente aplicada (A/g);
- F : constante de Faraday, $F = 96485$ C/equivalente-grama;

- ρ : densidade da partícula (g/cm³).

Faremos simulações para vários valores do parâmetro δ de modo a estudar a sua influência. Os outros valores que necessitamos foram retiradas de Lei et al. (1995) e são $C_{\beta,\alpha} = 0.86$ e $C_{\alpha,\beta} = 0.1$ a que corresponde $\kappa = 0.1316$.

Mais uma vez temos de considerar um modelo aproximado em que no primeiro instante (t_0) a fronteira móvel se encontra muito próximo do extremo fixo do domínio espacial, mas não coincidindo com este. Escolhemos

$$x_\alpha(t) = 0.9998 \quad ; \quad t = t_0 \quad (2.127)$$

Quanto aos parâmetros das simulações, eles são comuns a todas as simulações, à excepção dos valores de t_0 e $y_2(1, t_0)$ que dependem do parâmetro δ . Simulamos com 2 elementos finitos na primeira fase e 4 elementos finitos na segunda. O número de pontos interiores por elemento finito é 2 na primeira fase e 5 na segunda.

Já no que respeita às malhas iniciais temos um único nó de separação $x = 0.5$ para y_1 e três nós de separação para y_2 que são $x = 0.99985$, $x = 0.9999$ e $x = 0.99995$. Quanto às ordenadas iniciais elas tomam o valor 8.6 na primeira fase e são iguais a 1 na segunda fase, à excepção de $y_2(1, t_0)$. Assim, dado um valor para o parâmetro δ e tendo em conta as condições iniciais e de fronteira do problema, consideramos:

$$y_2(1, t_0) = 1 - (1 - 0.99995) \times \delta \quad (2.128)$$

$$t_0 = \frac{(0.9998 - 1)^2}{k(1 - y_2(1, t_0))} \quad (2.129)$$

Os restantes parâmetros de simulação são os habitualmente considerados e encontram-se na tabela seguinte:

$INDIC$	33
$XSMIN$	10^{-4}
$TOL1$	10^{-9}
$TOL2$	10^{-9}
$C_{m,l}^1$	10^{-5}
$C_{m,l}^2$	0
$C_{m,l}^3$	10^{-3}
$C_{m,l}^4$	10^{-2}
$C_{m,l}^5$	10^{-5}
$C_{m,l}^6$	10^{-5}

(2.130)

Os resultados das simulações ilustram-se nas figuras (2.14) e (2.15). O tempo de computação (CPU) não excede 3s.

Na figura (2.14) comparamos a nossa solução numérica para a posição da fronteira móvel em função do tempo com a solução de estado pseudo estacionário, considerando diversos valores do parâmetro δ .

A solução de estado pseudo estacionário (PSS) na fase α obtém-se anulando o termo $\frac{\partial y_2}{\partial t}$ da equação (2.118), sendo dada por:

$$y_{2,PSS} = 1 + \delta \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x_{\alpha,PSS}} \right) \quad (2.131)$$

A partir da equação anterior e da equação da velocidade da fronteira móvel, obtemos a posição aproximada PSS da fronteira móvel em cada instante:

$$x_{\alpha,PSS} = (1 - 3\kappa \delta t)^{\frac{1}{3}} \quad (2.132)$$

A nossa solução numérica e a solução PSS são quase coincidentes para $\delta = 1$ e $t \leq 1$, mas para $\delta \geq 2$, há uma diferença notória nas soluções, sendo a concentração de hidrogénio no caso PSS sempre inferior à por nós obtida, ou seja, os tempos finais de reacção usando o nosso método são sempre superiores aos tempos finais da PSS.

Ora, ao considerarmos PSS estamos a negligenciar o valor inicial da concentração de hidrogénio na fase α dado pela equação (2.124) e a evolução dos perfis de concentração na fase α depende daquele valor inicial. A formulação PSS inicia a concentração com valor $y_{2,PSS} = 1$, enquanto que no problema original a concentração inicial é $y_2 = 8.6$.

Na figura (2.15) podemos observar a evolução dos perfis de concentração de hidrogénio na fase α quando o parâmetro δ toma o valor 1.

Em Subramanian et al. (2000) podemos encontrar outra solução para o problema. Para a concentração de hidrogénio na fase α os autores propõem a seguinte decomposição:

$$y_2(x, t) = u(x, t) + w(x) \quad (2.133)$$

Nesta decomposição a função w corresponde à solução PSS e a função u toma em atenção o valor inicial da concentração de hidrogénio. Ao considerar a parcela $u(x, t)$ os autores também encontram perfis de concentração superiores aos perfis PSS e naturalmente com tempos de reacção finais superiores aos PSS.

A nosso ver a formulação que encontramos em Subramanian et al. (2000) peca por não considerar w como função do tempo e considerar apenas w como função da posição da fronteira móvel x_α . Mas como se sabe x_α varia no tempo, o que implica a função w também depender da variável tempo.

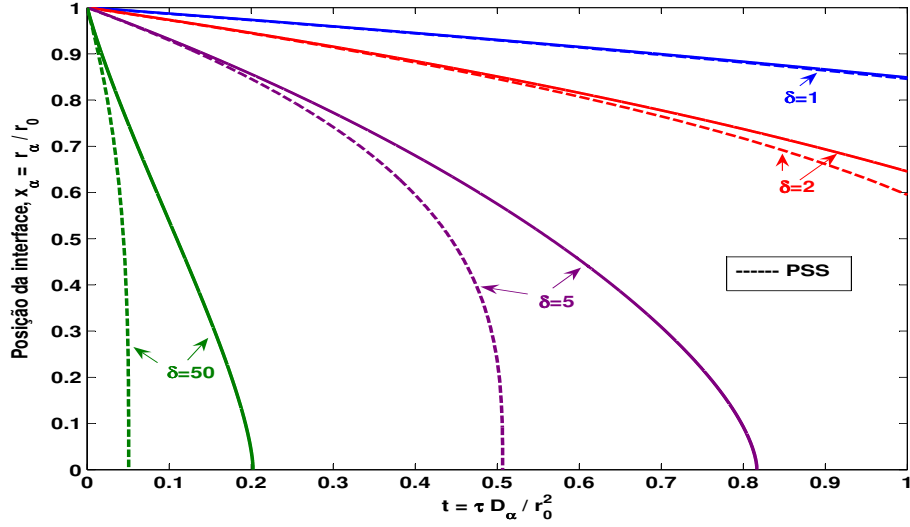


Figura 2.14: Eléctrodos de hidretos: posição adimensional da interface móvel em função do tempo (adimensional) para valores de densidade de corrente $\delta = 1$, $\delta = 2$, $\delta = 5$ e $\delta = 50$, sendo $\kappa = 0.1316$; comparação da solução numérica com a solução PSS

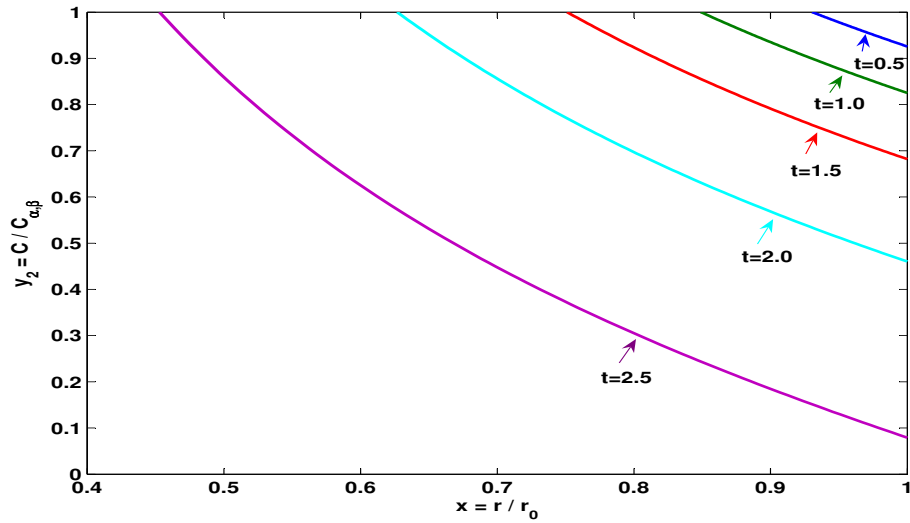


Figura 2.15: Eléctrodos de hidretos: concentração adimensional de hidrogénio na fase α com intensidade de corrente $\delta = 1$ e com $\kappa = 0.1316$, para $t = 0.5$, $t = 1.0$, $t = 1.5$, $t = 2.0$ e $t = 2.5$, sendo t adimensional e x normalizada

2.4.5 Mudança de fase líquido-sólido

Os problemas de mudança de fase ocorrem frequentemente em cenários industriais. Estudamos a situação em que um determinado material se encontra inicialmente congelado e que, por acção de calor na extremidade, vai descongelando (Mitchell e Vynnycky (2009)). Há, portanto, uma interface móvel a separar a fase líquida da sólida e a sua posição é determinada como parte da solução. Se y_1 for a variável adimensional de temperatura na fase líquida, t a variável tempo adimensional, x a variável de espaço adimensional e $s(t)$ a posição da interface móvel, então a equação governante é:

$$\frac{\partial y_1}{\partial t} = \frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} \quad ; \quad 0 < x < s(t), \quad t > 0 \quad (2.134)$$

As condições iniciais são dadas por:

$$y_1 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.135)$$

$$s(t) = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.136)$$

A condição de fronteira para a interface é:

$$y_1 = 0 \quad ; \quad x = s(t) \quad (2.137)$$

Para a velocidade da interface móvel temos a equação seguinte com o parâmetro β :

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial y_1}{\partial x} \quad ; \quad x = s(t) \quad (2.138)$$

Quanto à condição de fronteira imposta em $x = 0$ para a temperatura, analisamos os problemas correspondentes às seguintes quatro condições:

$$y_1 = 1 \quad (i) \quad (2.139)$$

$$y_1 = \exp(t) - 1 \quad (ii) \quad (2.140)$$

$$\frac{\partial y_1}{\partial x} = -\exp(t) \quad (iii) \quad (2.141)$$

$$y_1 = 1 - \epsilon \sin(\omega t) \quad (iv) \quad (2.142)$$

Dos problemas em que se impõem as condições (i), (ii) e (iii) é conhecida a sua solução analítica (Mitchell e Vynnycky (2009)). Assim se for considerada a condição (i), a solução exacta é:

$$y_1(x, t) = 1 - \frac{\operatorname{erf}[x/(2\sqrt{t})]}{\operatorname{erf}(\alpha)} \quad ; \quad s(t) = 2\alpha\sqrt{t} \quad (2.143)$$

Atrás, α satisfaz:

$$\sqrt{\pi} \beta \alpha \operatorname{erf}(\alpha) \exp(\alpha^2) = 1 \quad (2.144)$$

Por outro lado, se for $\beta = 1$ e se for imposta a condição (ii) ou (iii), os dois problemas correspondentes terão a mesma solução:

$$y_1(x, t) = \exp(t - x) - 1 \quad ; \quad s(t) = t \quad (2.145)$$

Este exemplo é muito importante do ponto de vista numérico como referido em Mitchell e Vynnycky (2009), pela variedade de condições de fronteira impostas e pelo facto de podermos comparar as soluções numéricas com as soluções exactas. Para nós este exemplo acresce outros desafios.

Em primeiro lugar, como não usamos o método de imobilização de fronteira e como a nossa formulação não admite domínio semi-infinito, necessitamos de escolher um domínio espacial finito. Temos assim de considerar um valor adimensional, L , suficientemente grande para o extremo direito do domínio espacial, por forma a compreender a evolução das interfaces nas diversas situações apresentadas em Mitchell e Vynnycky (2009).

Passamos a ter um problema bifásico com uma variável adimensional de temperatura na segunda fase, sendo nesta o problema governado por uma equação de solução nula:

$$\frac{\partial y_2}{\partial t} = \frac{\partial^2 y_2}{\partial x^2} \quad ; \quad s(t) < x < L, \quad t > 0 \quad (2.146)$$

Na segunda fase, a variável temperatura fica sujeita às seguintes condições:

$$y_2 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.147)$$

$$y_2 = 0 \quad ; \quad x = s(t) \quad (2.148)$$

$$y_2 = 0 \quad ; \quad x = L \quad (2.149)$$

Em segundo lugar, as condições de fronteira (ii) e (iv) obrigam a ligeiro ajuste no nosso algoritmo, pois esse tipo de condição de fronteira não está contemplado por defeito.

Para a condição de fronteira em $x = 0$,

$$y = \psi(t) \quad (2.150)$$

a correspondente função $BC1$ será

$$BC1 = \frac{d\psi}{dt} \quad (2.151)$$

Este exemplo serve para enfatizar a importância da correcta inicialização numérica deste tipo de problemas assim como a eficiência do algoritmo que propomos para a sua resolução.

Mitchell e Vynnycky (2009) consideram uma transformação de coordenadas e uma análise " $t \rightarrow 0$ ", por forma a iniciar numericamente o problema de Stefan em que a interface se encontra para $t = 0$ no extremo do domínio espacial.

O nosso método também evita essa degenerescência, uma vez que a integração no tempo só se faz para $t \geq t_0 > 0$, pois a interface funciona como um nó de separação interior.

Este instante t_0 e os valores das variáveis dependentes em t_0 usados para inicializar a simulação numérica são deduzidos a partir das condições de fronteira e condições iniciais e, como concluiremos adiante, a nossa dedução revela-se correcta, pois os resultados numéricos finais são bastante precisos.

A condição inicial (2.136) é substituída por:

$$s(t) = 0.0001 \quad ; \quad t = t_0 \quad (2.152)$$

Para o instante t_0 , a malha de nós relativos à variável temperatura na fase líquida será calculada caso a caso.

Analisaremos agora os quatro problemas correspondentes às quatro condições de fronteira distintas impostas em $x = 0$.

Consideremos o problema (i). Começamos pelo cálculo do instante t_0 para o qual se tem $s(t_0) = 10^{-4}$. A partir da equação da interface (2.138) obtemos a seguinte aproximação:

$$\beta \frac{s(t_0) - 0}{t_0 - 0} = - \frac{y_1(s(t_0), t_0) - y_1(0, t_0)}{s(t_0) - 0} \Leftrightarrow \quad (2.153)$$

$$\Leftrightarrow 10^{-8} \beta = t_0 \times y_1(0, t_0) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 10^{-8} \beta = t_0$$

Se for $\beta = 0.2$, então teremos $t_0 = 2 \times 10^{-9}$.

Passando às simulações numéricas, consideramos 3 elementos finitos em ambas as fases, 10 pontos interiores por elemento finito na primeira fase e 5 pontos interiores por elemento finito na segunda fase. Esta é delimitada à direita por $L = 3$.

As posições iniciais ($t = t_0$) dos nós de separação são $x = 3 \times 10^{-5}$ e $x = 5 \times 10^{-5}$ na primeira fase e $x = 10^{-3}$ e $x = 10^{-2}$ na segunda fase. Quanto às ordenadas nestes nós, elas são nulas na segunda fase e obtidas de modo linear na primeira fase.

Os restantes parâmetros de simulação são dados na tabela seguinte:

$INDIC$	33
$XSMAX$	2.9999
$TOL1$	10^{-9}
$TOL2$	10^{-9}
$C_{m,l}^1$	10^{-5}
$C_{m,l}^2$	0
$C_{m,l}^3$	10^{-3}
$C_{m,l}^4$	10^{-2}
$C_{m,l}^5$	10^{-5}
$C_{m,l}^6$	10^{-5}

(2.154)

Como temos à nossa disposição a solução exacta, comparamos a solução numérica da a posição da interface com a posição exacta em cada instante, através da exibição do erro absoluto na figura (2.16).

Consideremos outro valor para o parâmetro do problema. Seja $\beta = 2$, com respectivo $t_0 = 2 \times 10^{-9}$. Podemos observar o erro absoluto no cálculo da posição da fronteira móvel na figura (2.17).

Analizamos de seguida o problema (ii). Partindo da equação (2.153), obtemos a seguinte relação para t_0 :

$$10^{-8} \beta = t_0 (\exp(t_0) - 1) \quad (2.155)$$

Tomando $\beta = 1$, resulta $t_0 = 10^{-4}$.

Nas simulações numéricas consideramos 3 elementos finitos em cada fase, com 10 pontos interiores por elemento na primeira fase e 5 pontos interiores por elemento na segunda fase. Esta é delimitada por $L = 2$.

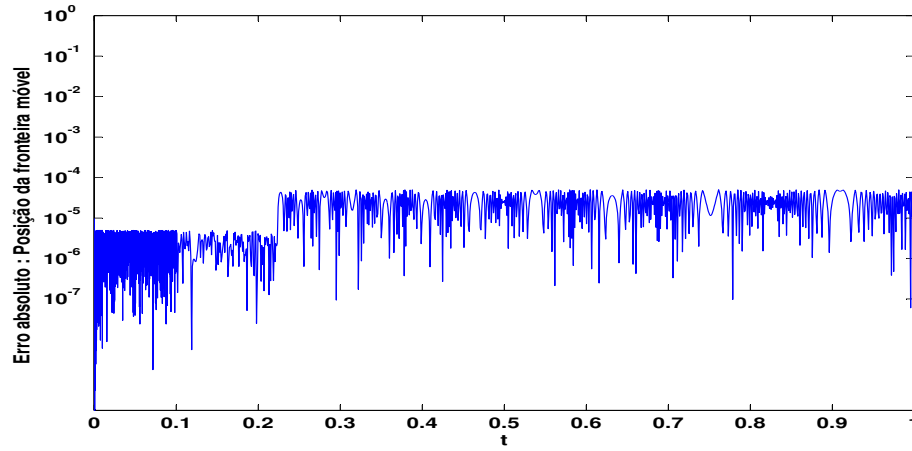


Figura 2.16: Mudança de fase líquido-sólido: erro absoluto no cálculo da posição adimensional da fronteira móvel em função do tempo adimensional, quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $y_1 = 1$ e sendo o parâmetro $\beta = 0.2$

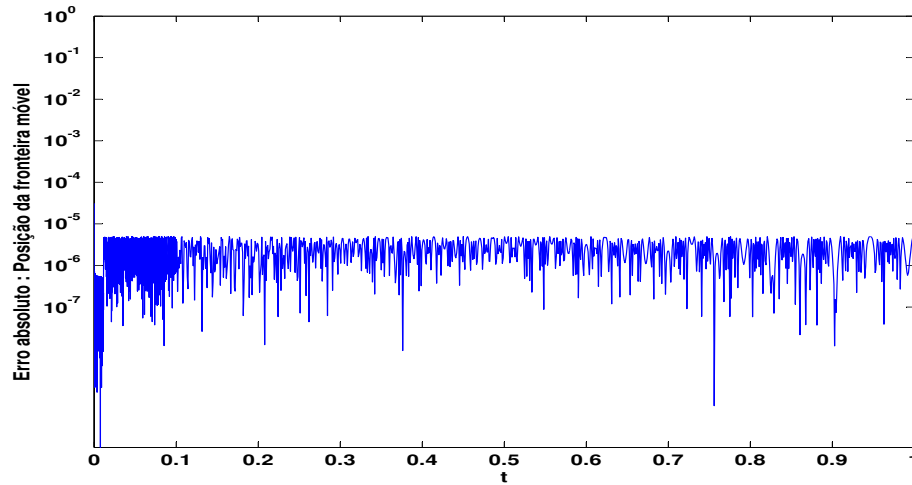


Figura 2.17: Mudança de fase líquido-sólido: erro absoluto no cálculo da posição adimensional da fronteira móvel em função do tempo adimensional, quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $y_1 = 1$ e sendo o parâmetro $\beta = 2$

As posições no instante t_0 dos nós de separação são $x = 2 \times 10^{-5}$ e $x = 4 \times 10^{-5}$ na primeira fase e $x = 10^{-3}$ e $x = 10^{-2}$ na segunda fase. Quanto às ordenadas nestes nós, elas são nulas na segunda fase e obtidas de modo linear na primeira fase.

Os restantes parâmetros de simulação são os seguintes, onde há apenas a assinalar uma alteração nos coeficientes de penalização do movimento dos nós, sendo considerado $C_{1,2}^1 = 10^{-3}$ e $C_{1,3}^1 = 10^{-3}$:

$INDIC$	33
$XSMAX$	1.9999
$TOL1$	10^{-9}
$TOL2$	10^{-9}
$C_{m,l}^1$	10^{-5}
$C_{m,l}^2$	0
$C_{m,l}^3$	10^{-3}
$C_{m,l}^4$	10^{-2}
$C_{m,l}^5$	10^{-5}
$C_{m,l}^6$	10^{-5}

(2.156)

O tempo de computação CPU é inferior a três segundos.

Na figura (2.18) podemos observar a posição da fronteira móvel ao longo do tempo. Para cada instante considerado na discretização, o resultado numérico para a posição da fronteira móvel é muito satisfatório, com erro absoluto inferior a 5×10^{-5} , ou seja, pelo menos 4 casas decimais correctas.

Já no que respeita à variável temperatura, comparando com a solução exacta, obtemos a figura (2.19) onde consta o erro absoluto em cada ponto da discretização espacial e para o instante $t = 1$. O erro absoluto é sempre inferior a 5×10^{-4} . Se, por outro lado, atentarmos ao erro relativo cometido no cálculo da temperatura em cada nó da malha espacial considerada para essa variável, a média dos erros relativos é inferior a 5×10^{-5} .

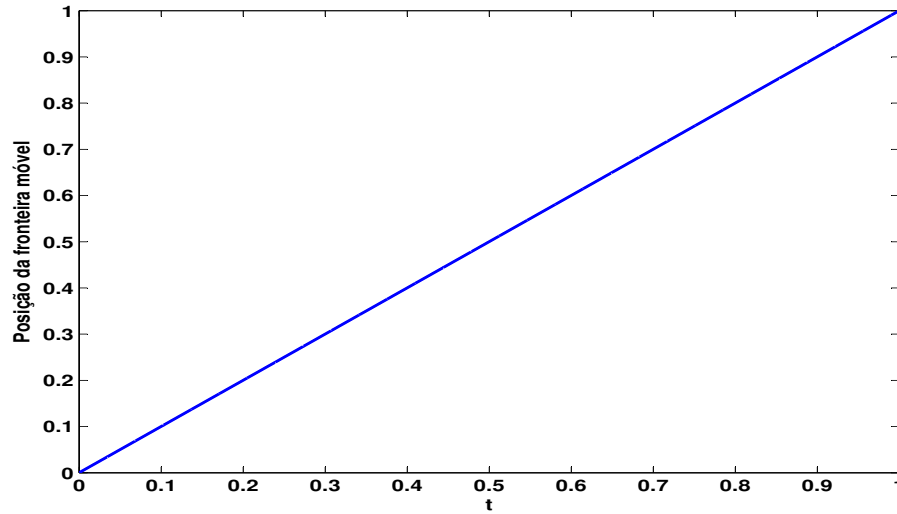


Figura 2.18: Mudança de fase líquido-sólido: posição adimensional da fronteira móvel em função do tempo adimensional, quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $y_1 = \exp(t) - 1$ e sendo o parâmetro $\beta = 1$

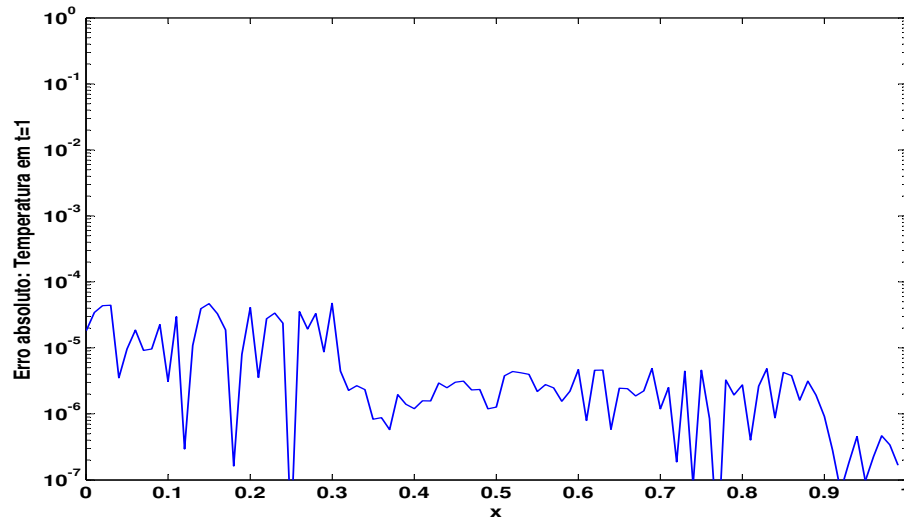


Figura 2.19: Mudança de fase líquido-sólido: erro absoluto no cálculo da temperatura adimensional no instante $t = 1$ em função da variável de espaço adimensional, quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $y_1 = \exp(t) - 1$ e sendo o parâmetro $\beta = 1$

Avançando para o problema (iii) que, como foi dito atrás, tem a mesma solução que o problema (ii), há que usar uma aproximação da condição de fronteira em $x = 0$ para iniciar a resolução numérica:

$$-exp(t_0) = \frac{y_1(s(t_0), t_0) - y_1(0, t_0)}{s(t_0) - 0} \Leftrightarrow \quad (2.157)$$

$$\Leftrightarrow y_1(0, t_0) = 10^{-4} exp(t_0)$$

Combinando com a equação (2.153), obtemos:

$$10^{-4} \beta = t_0 exp(t_0) \quad (2.158)$$

Ora se for $\beta = 1$, resulta $t_0 = 10^{-4}$ e $y_1(0, t_0) = 10^{-4}$.

Para as simulações numéricas mantemos em relação ao problema (ii), o número de elementos finitos por fase e o número de pontos interiores por elemento finito. Mudamos ligeiramente a posição inicial dos nós de separação da primeira fase, passando a ser $x = 3 \times 10^{-5}$ e $x = 6 \times 10^{-5}$. Os outros parâmetros constam da seguinte tabela:

<i>INDIC</i>	33
<i>XSMAX</i>	1.9999
<i>TOL1</i>	10^{-9}
<i>TOL2</i>	10^{-9}
$C_{m,l}^1$	10^{-5}
$C_{m,l}^2$	0
$C_{m,l}^3$	10^{-3}
$C_{m,l}^4$	10^{-2}
$C_{m,l}^5$	10^{-5}
$C_{m,l}^6$	10^{-5}

(2.159)

Analogamente ao concluído para o problema (ii), os resultados numéricos revelam boa precisão, com erros absolutos inferiores a 5×10^{-6} na determinação da posição da fronteira móvel e inferiores a 5×10^{-4} no cálculo da temperatura no instante $t = 1$ (vide figura (2.20)). Por outro lado, a média dos erros relativos no cálculo numérico da temperatura nos nós da discretização é inferior a 5×10^{-5} .

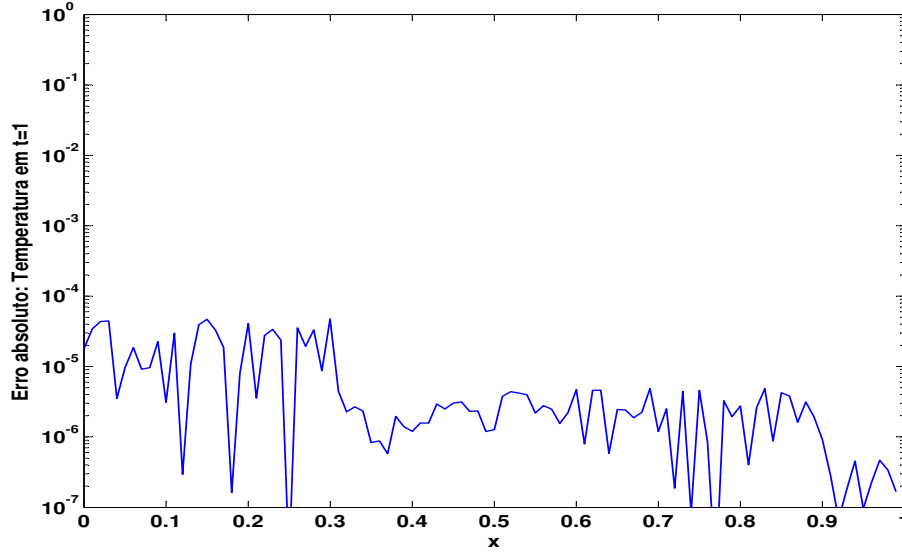


Figura 2.20: Mudança de fase líquido-sólido: erro absoluto no cálculo da temperatura adimensional no instante $t = 1$ em função da variável de espaço adimensional, quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $\frac{\partial y_1}{\partial x} = -\exp(t)$ e sendo o parâmetro $\beta = 1$

Por fim apresentamos os resultados numéricos para o problema (iv). Consideramos os parâmetros $\epsilon = 0.5$ e $\omega = \frac{\pi}{2}$. O instante t_0 é de novo calculado a partir da equação (2.153), donde resulta:

$$10^{-8} \beta = t_0 \left[1 - 0.5 \sin \left(\frac{\pi}{2} t_0 \right) \right] \quad (2.160)$$

Portanto, t_0 depende do parâmetro β :

$$\beta = 0.5 \Rightarrow t_0 = 5 \times 10^{-9}$$

$$\beta = 1.0 \Rightarrow t_0 = 1 \times 10^{-8}$$

$$\beta = 5.0 \Rightarrow t_0 = 5 \times 10^{-8}$$

Nas simulações numéricas consideramos 3 elementos finitos em cada fase, com 10 pontos interiores por elemento finito na primeira fase e 5 pontos interiores por elemento finito na segunda fase. O domínio espacial é delimitado por $L = 10$.

Quanto às malhas iniciais, tomamos na primeira fase os nós de separação $x = 2 \times 10^{-5}$ e $x = 4 \times 10^{-5}$ e na segunda fase $x = 10^{-3}$ e $x = 10^{-2}$. As ordenadas nestes nós são obtidas linearmente para a primeira fase e são nulas na segunda fase.

A seguir exibimos os restantes parâmetros de simulação:

$INDIC$	11
$XSMAX$	9.9999
$TOL1$	10^{-9}
$TOL2$	10^{-9}
$C_{m,l}^1$	10^{-5}
$C_{m,l}^2$	0
$C_{m,l}^3$	10^{-3}
$C_{m,l}^4$	10^{-2}
$C_{m,l}^5$	10^{-5}
$C_{m,l}^6$	10^{-5}

(2.161)

Apresentamos os resultados obtidos nas figuras (2.21) e (2.22). Na primeira podemos observar a posição da fronteira móvel ao longo do tempo para diversos valores do

parâmetro β . Na segunda figura, exibem-se os valores da temperatura na primeira fase (normalizando a variável x) para diversos instantes e considerando $\beta = 1$.

Em relação à figura (2.22) queremos fazer uma observação. Da condição de fronteira em $x = 0$ resulta que:

$$\frac{\partial y_1}{\partial t} = -\frac{\pi}{4} \cos\left(\frac{\pi}{2} t\right) \quad ; \quad t \geq t_0 \quad (2.162)$$

O sinal desta derivada influencia a concavidade do gráfico da temperatura próximo de $x = 0$. Por exemplo, para $t = 7$, a derivada (2.162) é nula e a concavidade da temperatura é quase nula. Quando consideramos $t = 8$, a derivada (2.162) é negativa e a concavidade da função temperatura também o é. Se for $t = 6$, a derivada (2.162) é positiva e o mesmo se passa com a concavidade da temperatura. Isto deve-se à equação que governa a temperatura na primeira fase.

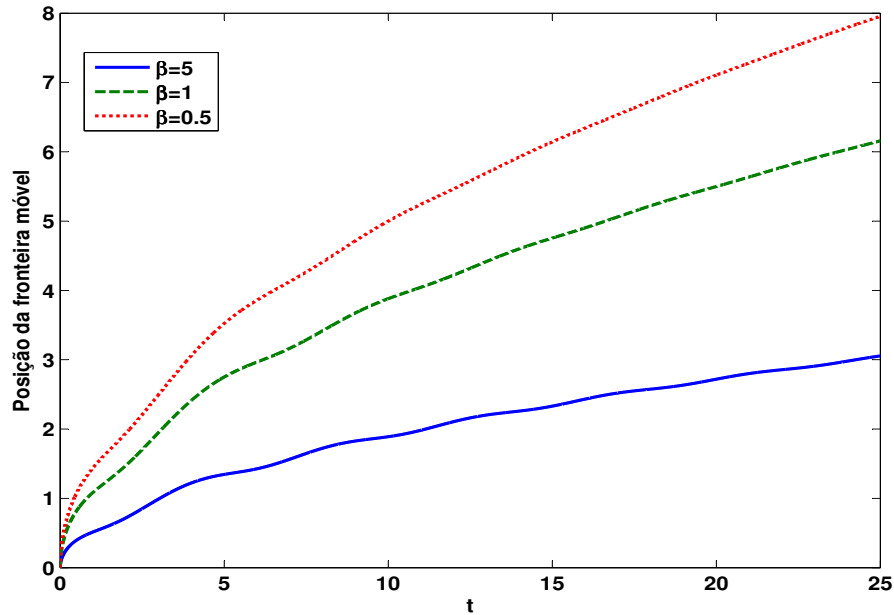


Figura 2.21: Mudança de fase líquido-sólido: posição adimensional da fronteira móvel em função do tempo adimensional, quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $y_1 = 1 - 0.5 \sin(\pi t/2)$ e para os valores $\beta = 0.5$, $\beta = 1$ e $\beta = 5$

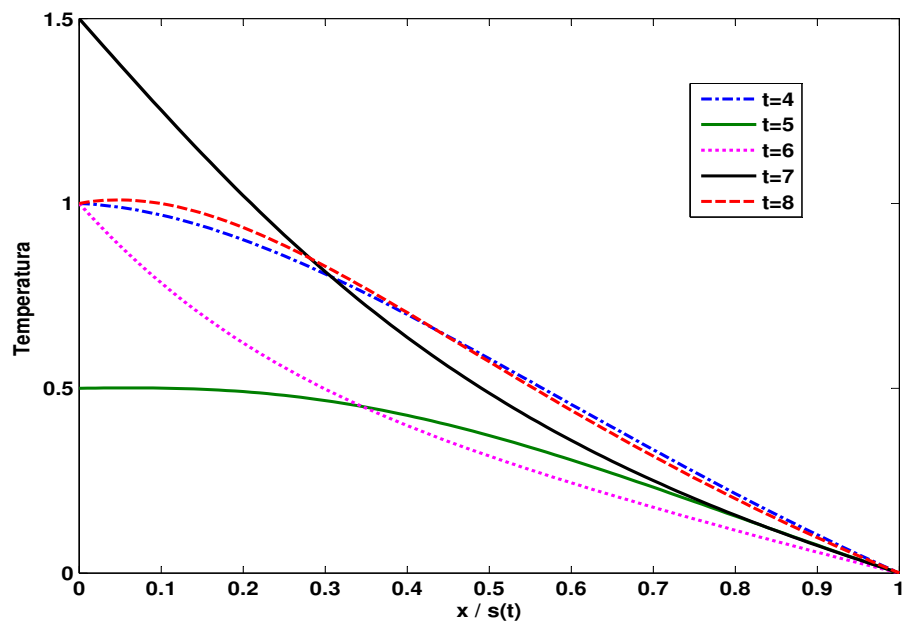


Figura 2.22: Mudança de fase líquido-sólido: temperatura adimensional em função da variável espaço normalizada (fase líquida), quando se considera em $x = 0$ a condição de fronteira para a temperatura dada por $y_1 = 1 - 0.5 \sin(\pi t/2)$ e para os instantes $t = 4$, $t = 5$, $t = 6$, $t = 7$ e $t = 8$

2.4.6 Modelo trifásico sólido-líquido-sólido

Este problema de Stefan é um problema trifásico em que as fases correspondem, respectivamente, a regiões com gelo, água e gelo.

Nas interfaces há transferência de calor com as regiões geladas. Essas regiões geladas crescem face à região aquosa. Na figura (2.23) apresentamos um esquema do domínio do problema. A interface $x_{c,1}$ move-se para à direita, enquanto que a interface $x_{c,2}$ se move para a esquerda.

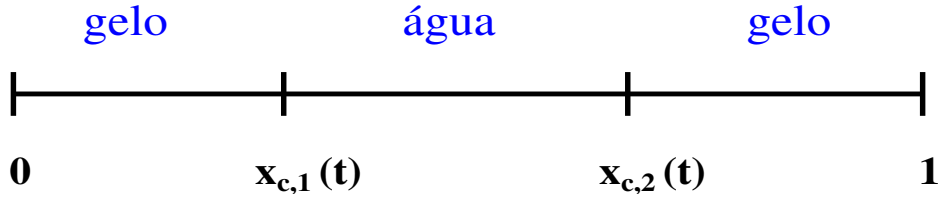


Figura 2.23: Modelo trifásico sólido-líquido-sólido: esboço do domínio do problema trifásico com as interfaces móveis $x_{c,1}(t)$ e $x_{c,2}(t)$

Se designarmos a temperatura adimensional na i -ésima fase por y_i , a variável adimensional de espaço por x , a variável adimensional de tempo por t e as interfaces móveis por $x_{c,1}(t)$ e $x_{c,2}(t)$, então as equações às derivadas parciais que descrevem o problema são (Djomehri e George (1988)):

$$\frac{\partial y_1}{\partial t} = \frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} \quad ; \quad 0 < x < x_{c,1}(t), \quad t > 0 \quad (2.163)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial t} = 0 \quad ; \quad x_{c,1}(t) < x < x_{c,2}(t), \quad t > 0 \quad (2.164)$$

$$\frac{\partial y_3}{\partial t} = \frac{\partial^2 y_3}{\partial x^2} \quad ; \quad x_{c,2}(t) < x < 1, \quad t > 0 \quad (2.165)$$

As condições de fronteira do problema são as seguintes:

$$y_1 = -1 \quad ; \quad x = 0 \quad (2.166)$$

$$y_1 = 0 \quad ; \quad x = x_{c,1}(t) \quad (2.167)$$

$$y_2 = 0 \quad ; \quad x = x_{c,1}(t) \quad (2.168)$$

$$y_2 = 0 \quad ; \quad x = x_{c,2}(t) \quad (2.169)$$

$$y_3 = 0 \quad ; \quad x = x_{c,2}(t) \quad (2.170)$$

$$y_3 = -1 \quad ; \quad x = 1 \quad (2.171)$$

Por outro lado, as condições iniciais são dadas por:

$$y_1 = 4x - 1 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.172)$$

$$y_2 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.173)$$

$$y_3 = -4x + 3 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.174)$$

$$x_{c,1}(t) = 0.25 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.175)$$

$$x_{c,2}(t) = 0.75 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.176)$$

Finalmente as equações das posições das fronteiras móveis são dadas por:

$$\frac{dx_{c,1}}{dt} = \frac{\partial y_1}{\partial x} \quad ; \quad x = x_{c,1}(t) \quad (2.177)$$

$$\frac{dx_{c,2}}{dt} = \frac{\partial y_3}{\partial x} \quad ; \quad x = x_{c,2}(t) \quad (2.178)$$

Nas simulações numéricas consideramos 4 elementos finitos a decompor cada fase e 2 pontos interiores por elemento finito. As posições iniciais dos nós de separação são $x = 0.1$, $x = 0.15$ e $x = 0.2$ na primeira fase, $x = 0.3$, $x = 0.5$ e $x = 0.7$ na segunda fase e $x = 0.8$, $x = 0.85$ e $x = 0.9$ na terceira fase.

Quanto aos restantes parâmetros de simulação eles encontram-se na tabela a seguir:

<i>INDIC</i>	5
<i>XSMINMAX</i>	0.5
<i>TOL1</i>	10^{-9}
<i>TOL2</i>	10^{-9}
$C_{m,l}^1$	10^{-5}
$C_{m,l}^2$	0
$C_{m,l}^3$	10^{-3}
$C_{m,l}^4$	10^{-2}
$C_{m,l}^5$	10^{-5}
$C_{m,l}^6$	10^{-5}

(2.179)

Uma nota em relação ao parâmetro *XSMINMAX*. Este valor corresponde ao valor máximo admissível para a posição da primeira interface e simultaneamente ao valor mínimo para a posição da segunda interface. Simetricamente em relação a $x = XSMINMAX$ as duas interfaces tendem a aproximar-se. Por outro lado, sendo

ambas tratadas como nós de separação a nenhuma das duas é permitido atingir $XSMINMAX$, obtendo-se no instante final os valores $x_{c,1} = 0.4997$ e $x_{c,2} = 0.5003$.

O tempo de computação (CPU) é aproximadamente 2.8s.

Na figura (2.24) encontramos os perfis de temperatura ao longo do tempo que permitem perceber como se distribuem e evoluem as regiões gelo-água-gelo.

Na figura (2.25) podemos observar o movimento dos nós ao longo do tempo, usando as penalizações para o movimento que constam na tabela (2.179). Os nós da primeira e terceira fase tendem a manter as suas posições iniciais, chegando ao instante final quasi equidistribuídos.

Obtendo a mesma solução para a temperatura é possível de alguma forma obrigar os nós de separação a seguir outras trajectórias à custa de alterações nas penalizações. Assim, alteramos a força de mola no primeiro elemento finito da primeira fase e no último elemento finito da terceira fase, passando os coeficientes $C_{1,1}^1$ e $C_{3,4}^1$ a valer 10^{-2} em vez de 10^{-5} .

Como resultado do acréscimo da força de mola nesses elementos finitos, os nós de separação na primeira e terceira fases tendem a acompanhar as interfaces, mantendo as distâncias em relação àquelas quando se atinge o instante final, como podemos verificar na figura (2.26). No entanto, estas alterações nos valores das constantes de penalização não afectam a qualidade da solução. Podem de facto ocorrer variações do tempo de computação, o que não é o caso para este exemplo.

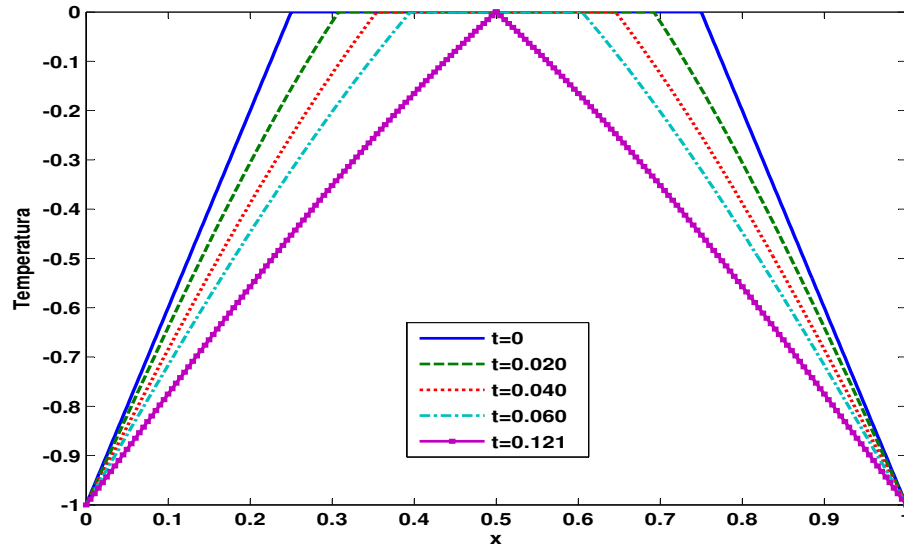


Figura 2.24: Modelo trifásico sólido-líquido-sólido: perfis de temperatura adimensional para os instantes $t = 0$, $t = 0.2$, $t = 0.4$, $t = 0.6$ e $t = 0.121$, sendo t adimensional

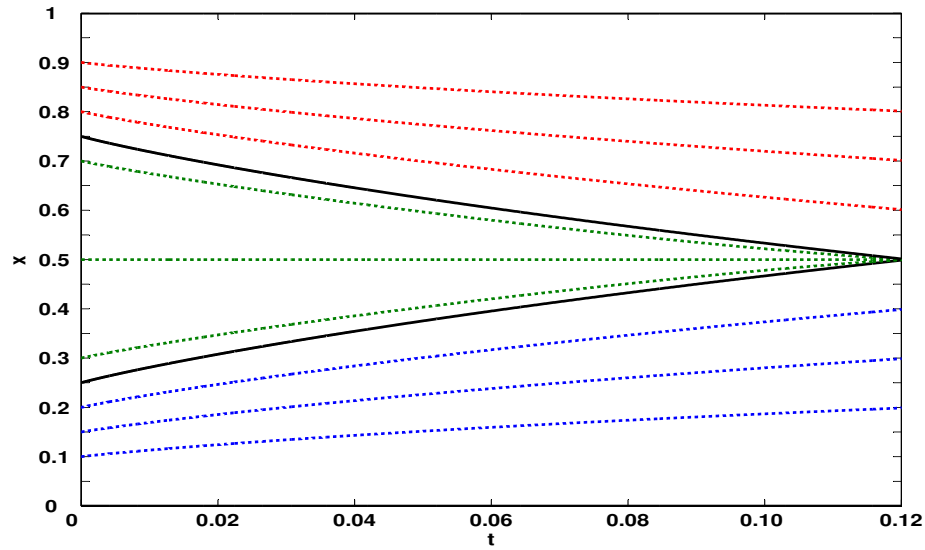


Figura 2.25: Modelo trifásico sólido-líquido-sólido: evolução da malha espacial adimensional ao longo do tempo adimensional com destaque para as trajetórias das interfaces (a traço contínuo); os coeficientes de penalização do movimento dos nós, $C_{1,1}^1$ e $C_{3,4}^1$, tomam o valor 10^{-5}

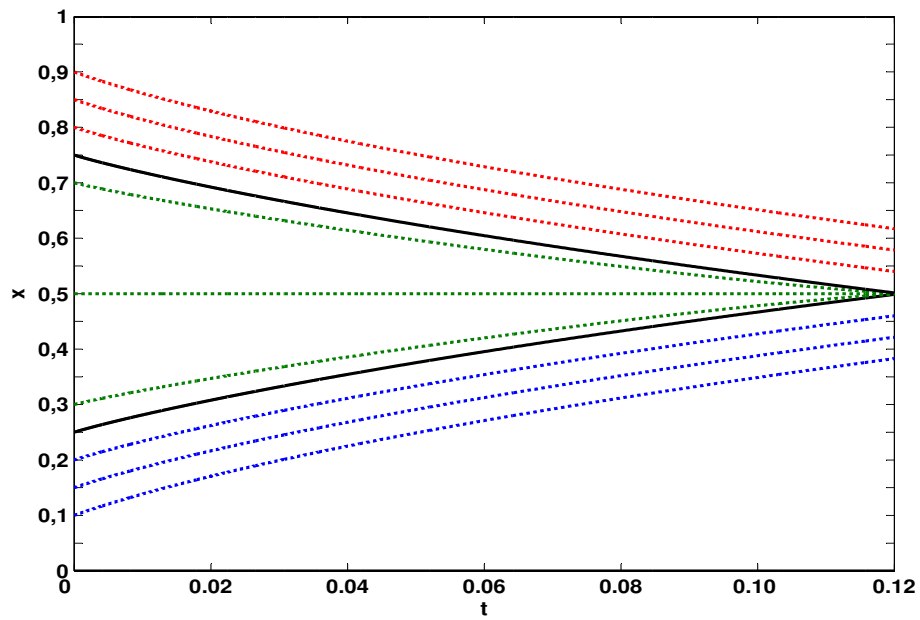


Figura 2.26: Modelo trifásico sólido-líquido-sólido: evolução da malha espacial adimensional ao longo do tempo adimensional com destaque para as trajetórias das interfaces (a traço contínuo); os coeficientes de penalização do movimento dos nós, $C_{1,1}^1$ e $C_{3,4}^1$, tomam o valor 10^{-2}

2.4.7 Inchamento da gordura na lã (*Swelling of Wool Grease*)

O modelo matemático que apresentamos adequa-se a uma grande variedade de situações relacionadas com *Swelling* (inchamento ou dilatação).

Estudamos o inchamento da gordura como parte do processo de remoção da gordura da lã imersa em água com detergentes e contaminantes.

Naturalmente, o modelo pode ser aplicado a outros processos de remoção de gordura por acção de detergentes e também podemos derivá-lo para os exemplos da dilatação de grãos de arroz e trigo, da dilatação de polímeros aplicada a sistemas de entrega de droga ou mesmo da deformação de tecidos biológicos.

Na figura seguinte temos uma representação do problema de Stefan trifásico que aqui estudamos.

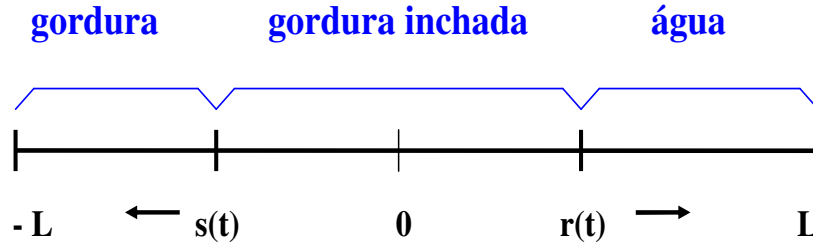


Figura 2.27: Inchamento da gordura na lã: a componente inchada compreendida entre as duas interfaces $s(t)$ e $r(t)$ aumenta devido ao movimento das interfaces em sentidos opostos

As duas fronteiras $x = s(t)$ e $x = r(t)$ movem-se em sentidos opostos com os parâmetros a e b que definem as suas velocidades. Na fase intermédia há difusão de humidade. A terceira fase é a fase líquida, enquanto que a primeira corresponde à componente não inchada.

As equações às derivadas parciais que descrevem o problema são (Barry e Caunce (2008)):

$$\frac{\partial y_1}{\partial t} = 0 \quad ; \quad -L < x < s(t), t > 0 \quad (2.180)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(y_2) \frac{\partial y_2}{\partial x} \right) \quad ; \quad s(t) < x < r(t), t > 0 \quad (2.181)$$

$$\frac{\partial y_3}{\partial t} = 0 \quad ; \quad r(t) < x < L, t > 0 \quad (2.182)$$

Quanto às condições de fronteira impõem-se as seguintes:

$$y_1 = 0 \quad ; \quad x = -L \quad (2.183)$$

$$y_1 = 0 \quad ; \quad x = s(t) \quad (2.184)$$

$$y_2 = 0 \quad ; \quad x = s(t) \quad (2.185)$$

$$y_2 = 1 \quad ; \quad x = r(t) \quad (2.186)$$

$$y_3 = 1 \quad ; \quad x = r(t) \quad (2.187)$$

$$y_3 = 1 \quad ; \quad x = L \quad (2.188)$$

As condições iniciais a que satisfazem as variáveis dependentes são dadas por:

$$y_1 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.189)$$

$$y_2 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.190)$$

$$y_3 = 1 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.191)$$

$$s(t) = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.192)$$

$$r(t) = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (2.193)$$

Por fim escrevemos as equações que fornecem as velocidades das fronteiras móveis:

$$\frac{ds}{dt} = -b \frac{\partial y_2}{\partial x} \quad ; \quad x = s(t) \quad (2.194)$$

$$\frac{dr}{dt} = a \frac{\partial y_2}{\partial x} \quad ; \quad x = r(t) \quad (2.195)$$

O domínio espacial é simétrico em relação à origem e nas nossas simulações consideramos $L = 5$. Quanto à inicialização, temos de optar por um instante inicial $t_0 > 0$, uma vez que as posições das fronteiras móveis não podem coincidir. Escolhemos, por exemplo, $t_0 = 10^{-6}$.

Para definir as posições iniciais das fronteiras móveis e a condição inicial da variável y_2 , consideramos a solução de estado pseudo estacionário (PSS) apresentada por Barry e Caunce (2008), a qual depende do tipo de difusão. Note-se que sendo y_2 adimensional, então $D(y_2)$ também é adimensional. Para simplificar, designamos $D(y_2)$ apenas por difusão.

Se a difusão for $D = 1$, então as posições iniciais das fronteiras móveis e a condição inicial de y_2 são dadas por:

$$r(t_0) = c_R \sqrt{t_0} \quad ; \quad c_R = \sqrt{\frac{2a^2}{a+b}} \quad (2.196)$$

$$s(t_0) = -c_S \sqrt{t_0} \quad ; \quad c_S = \sqrt{\frac{2b^2}{a+b}} \quad (2.197)$$

$$y_2(x, t_0) = z \quad ; \quad z = \frac{x - s(t_0)}{r(t_0) - s(t_0)} \quad (2.198)$$

No cenário de uma difusão do tipo exponencial, $D(y_2) = \exp(\beta y_2 - \beta)$, as posições iniciais das fronteiras móveis e a condição inicial de y_2 são dadas por:

$$r(t_0) = c_R \sqrt{t_0} \quad ; \quad c_R = \sqrt{\frac{2a(1 - e^{-\beta})}{\beta + \beta\gamma}} \quad (2.199)$$

$$s(t_0) = -c_S \sqrt{t_0} \quad ; \quad c_S = \gamma c_R \quad (2.200)$$

$$y_2 = 1 + \frac{1}{\beta} \ln [(1 - e^{-\beta})z + e^{-\beta}] \quad ; \quad z = \frac{x - s(t_0)}{r(t_0) - s(t_0)} \quad (2.201)$$

$$\gamma = \frac{b D(1)}{a D(0)} \quad (2.202)$$

A seguir descrevemos as variáveis e parâmetros do problema de acordo com Barry e Caunce (2008):

- y_1 : humidade adimensional na primeira fase, constante igual a 0;
- ϕ : fracção de volume de água;

- y_2 : humidade adimensional na fase intermédia, $y_2 = \frac{\phi - \phi_0}{\phi_1 - \phi_0}$;
- y_3 : humidade adimensional na última fase, constante igual a 1;
- D^* : difusividade (cm^2/s);
- τ : variável tempo (s);
- t : variável tempo adimensional, $t = \frac{\tau D^*}{(x_0^*)^2}$;
- x_0^* : valor padrão no domínio espacial (cm);
- x^* : variável de espaço (cm);
- x : variável adimensional de espaço, $x = \frac{x^*}{x_0^*}$;
- s^* : posição da fronteira móvel entre a primeira e a segunda fases (cm);
- s : posição adimensional da fronteira móvel entre a primeira e a segunda fases,
 $s = \frac{s^*}{x_0^*}$;
- b : parâmetro da velocidade da fronteira móvel s ;
- r^* : posição da fronteira móvel entre a segunda e terceira fases (cm);
- r : posição adimensional da fronteira móvel entre a segunda e terceira, $r = \frac{r^*}{x_0^*}$;
- a : parâmetro da velocidade da fronteira móvel r ;
- z : variável normalizada para a fase intermédia, $z = \frac{x-s}{r-s}$.

Nas simulações numéricas consideramos 4 elementos finitos por cada equação e 2 pontos interiores por elemento finito. Os restantes parâmetros de simulação são dados na tabela seguinte:

$INDIC$	5
$XSMIN$	-4.9999
$XSMAX$	4.9999
$TOL1$	10^{-9}
$TOL2$	10^{-9}
$C_{m,l}^1$	10^{-5}
$C_{m,l}^2$	0
$C_{m,l}^3$	10^{-3}
$C_{m,l}^4$	10^{-2}
$C_{m,l}^5$	10^{-5}
$C_{m,l}^6$	10^{-5}

(2.203)

O tempo de computação para as diversas simulações não ultrapassa os 17s.

Se a difusão é linear, então é possível deduzir a solução analítica como em Barry e Caunce (2008), sendo o melhor meio de comparação com a nossa solução numérica.

Em todas as situações por nós estudada há sempre uma solução PSS com a qual podemos comparar a solução numérica. A aproximação PSS pressupõe que as fronteiras se movem de um modo suficientemente lento de forma que a humidade atinge um estado de equilíbrio na fase intermédia antes do movimento das fronteiras.

Comecemos por analisar o caso em que a difusão na fase intermédia é $D = 1$. Nas figuras (2.28) e (2.29) podemos verificar que a nossa solução numérica coincide com a solução exacta quando os parâmetros a e b tomam o valor 1 ou 10. Já a solução PSS não coincide com a solução exacta, sugerindo velocidades das fronteiras móveis superiores às reais.

A figura (2.30) ilustra o facto de as velocidades das fronteiras móveis aumentarem com o aumento dos valores dos parâmetros a e b .

Na figura (2.31) podemos observar o movimento das interfaces quando os parâmetros

a e b tomam valores distintos. Por exemplo, façamos a interpretação da situação em que $a = 10$ e $b = 1$, 10. Quando $a = b = 10$, o movimento das interface é simétrico, com velocidades idênticas. Se $a = 10$ e $b = 1$, o movimento das interfaces já não apresenta simetria. A interface $r(t)$ move-se com velocidade superior à da interface $s(t)$. Inclusive move-se ligeiramente mais depressa do que no caso $a = b = 10$, porque $b = 1$ representa uma velocidade inferior de $s(t)$ e o líquido que entra na fase intermédia obriga a interface $r(t)$ a mover-se mais depressa.

Em qualquer uma das situações atrás referidas, o movimento das interfaces caracteriza-se por um comportamento do tipo " \sqrt{t} ".

Passamos agora ao caso em que a difusão na fase intermédia é do tipo exponencial. Ora se $D = \exp(2y_2 - 2)$, então teremos neste caso uma difusão sempre inferior a um, o que torna mais preponderante o papel das velocidades das interfaces.

Se os parâmetros a e b tomarem um valor baixo, então a solução PSS para a humidade na fase intermédia é próxima da solução numérica, como podemos verificar na figura (2.32). Apesar da difusão ser inferior a um, quando $a = b = 0.1$ a solução é conduzida pela difusão e por isso apresenta-se sempre côncava.

Aumentando os valores dos parâmetros a e b e considerando-os iguais, a solução deixa de ser côncava em toda a fase intermédia, apresentando um comportamento parecido ao caso da difusão linear, ou seja, apresenta-se convexa na proximidade da interface $s(t)$, facto esse ilustrado pela figura (2.33).

Da expressão da difusão podemos deduzir que pequenas variações na humidade quando o valor desta é próximo de 1 implicam grandes descidas no valor da difusão. Ora a humidade toma valores próximos da unidade na vizinhança da interface $r(t)$. Portanto, o aumento do valor do parâmetro a , equivalente a considerar uma interface $r(t)$ mais porosa, leva a que o movimento desta interface tenha um papel preponderante na humidade da fase intermédia, apresentando num intervalo maior valores próximos de 1, que é o valor da humidade em $r(t)$.

Do outro lado, um valor mais elevado do parâmetro b leva a que se reproduza a condição $y_2 = 0$ nas proximidades de $s(t)$, que se traduz por uma linha convexa da humidade.

Finalmente, na figura (2.34), para $a = b = 10$, comparamos os gráficos da função humidade no caso de difusão linear com o caso exponencial. Para o caso exponencial, na vizinhança da interface $r(t)$ a difusão decresce rapidamente, donde a solução é conduzida pelo movimento de $r(t)$, o que se traduz numa humidade superior em relação ao caso linear na maioria do domínio. Chegando à interface $s(t)$ com uma difusão inferior no caso exponencial, tem-se uma humidade inferior em relação ao caso linear.

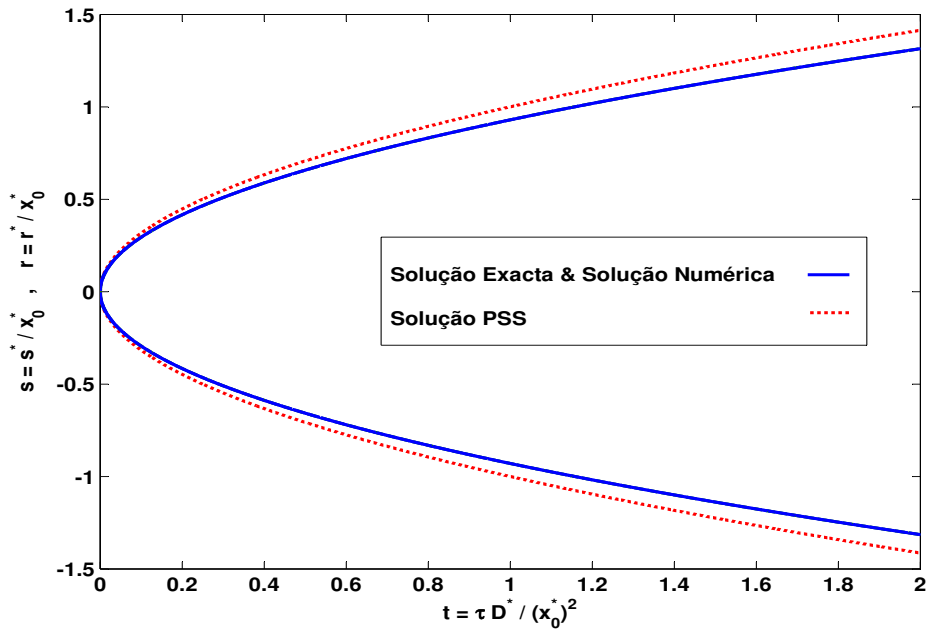


Figura 2.28: Inchamento da gordura na lâ: posições adimensionais das interfaces móveis em função do tempo adimensional com $a = b = 1$ e difusão adimensional $D = 1$; comparação entre as soluções exacta, numérica e de estado pseudo estacionário (PSS)

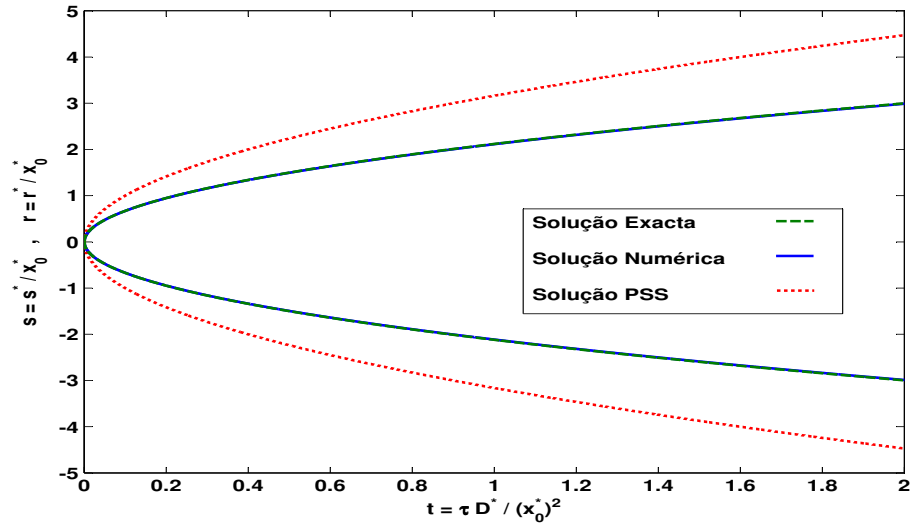


Figura 2.29: Inchamento da gordura na lâ: posições adimensionais das interfaces móveis em função do tempo adimensional (com $a = b = 10$ e difusão adimensional $D = 1$; comparação entre as soluções exacta, numérica e de estado pseudo estacionário (PSS))

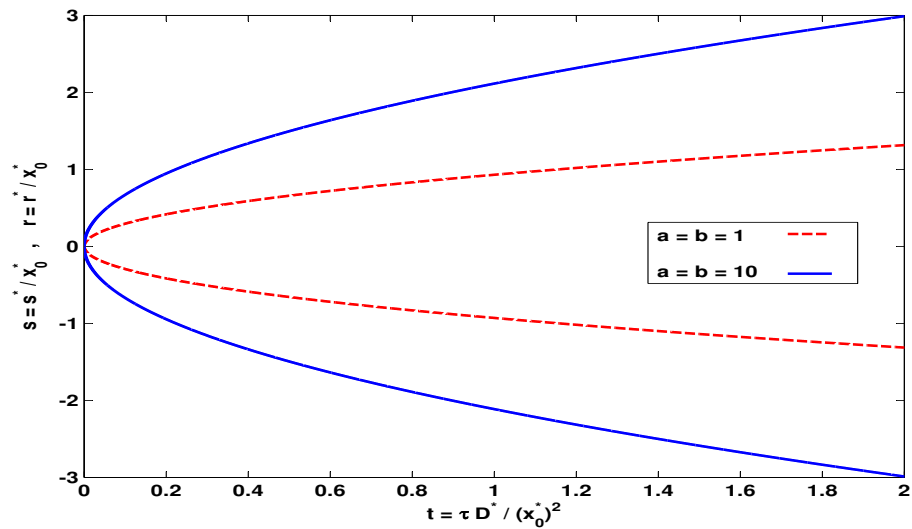


Figura 2.30: Inchamento da gordura na lâ: posições adimensionais das interfaces móveis em função do tempo adimensional com $a = b = 1, 10$ e difusão adimensional $D = 1$ (solução numérica)

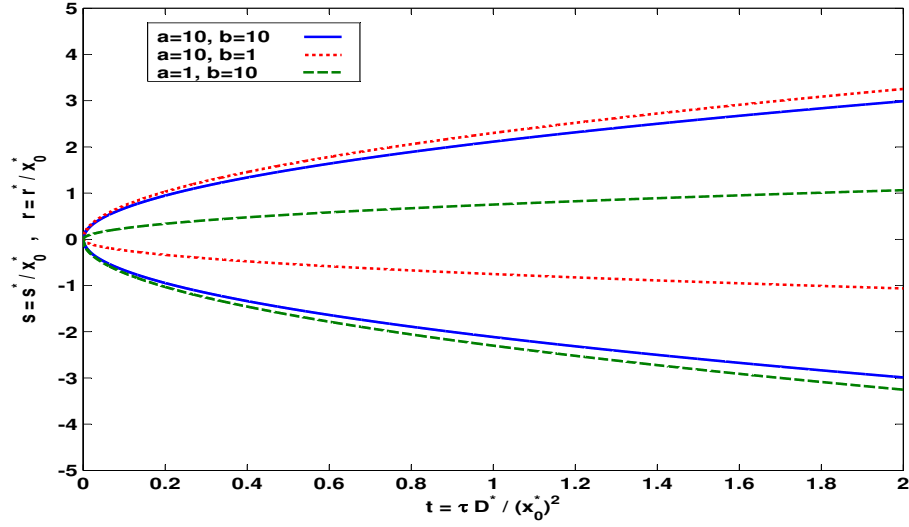


Figura 2.31: Inchamento da gordura na lâ: posições adimensionais das interfaces móveis em função do tempo adimensional com difusão adimensional $D = 1$ e a e b com valores distintos (solução numérica)

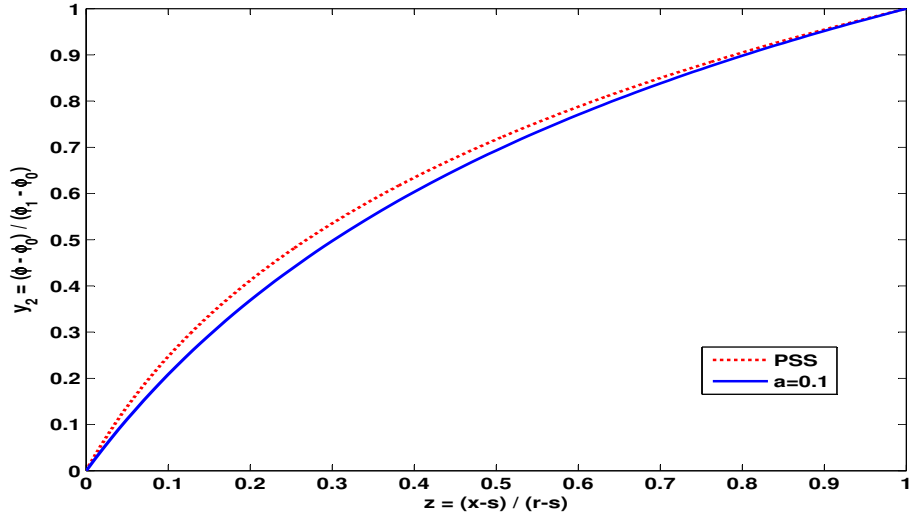


Figura 2.32: Inchamento da gordura na lâ: humidade adimensional na fase intermédia no instante $t = 2$ com variável de espaço normalizada e para $a = b = 0.1$ e difusão adimensional $D = \exp(2y_2 - 2)$; comparação entre solução numérica e solução de estado pseudo estacionário (PSS)

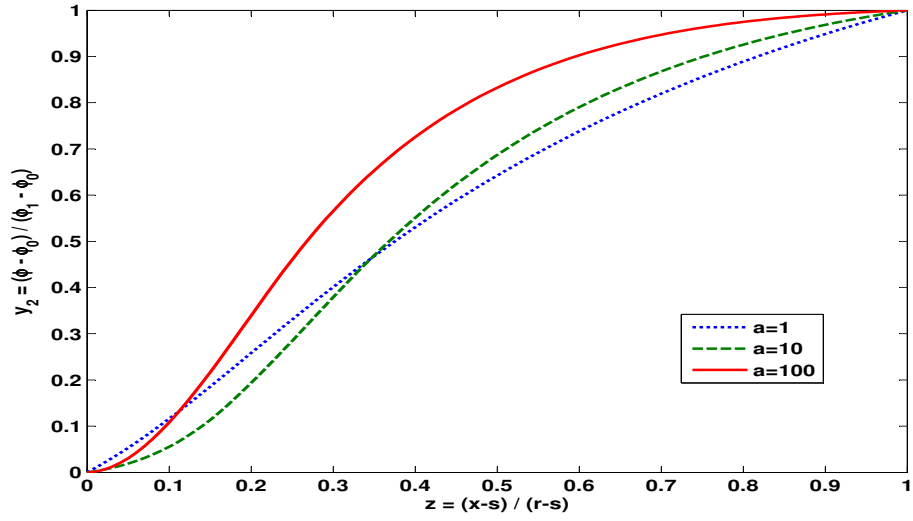


Figura 2.33: Inchamento da gordura na lã: humidade adimensional na fase intermédia no instante $t = 2$ com variável de espaço normalizada e para $a = b = 1, 10, 100$ e difusão adimensional $D = \exp(2y_2 - 2)$ (solução numérica)

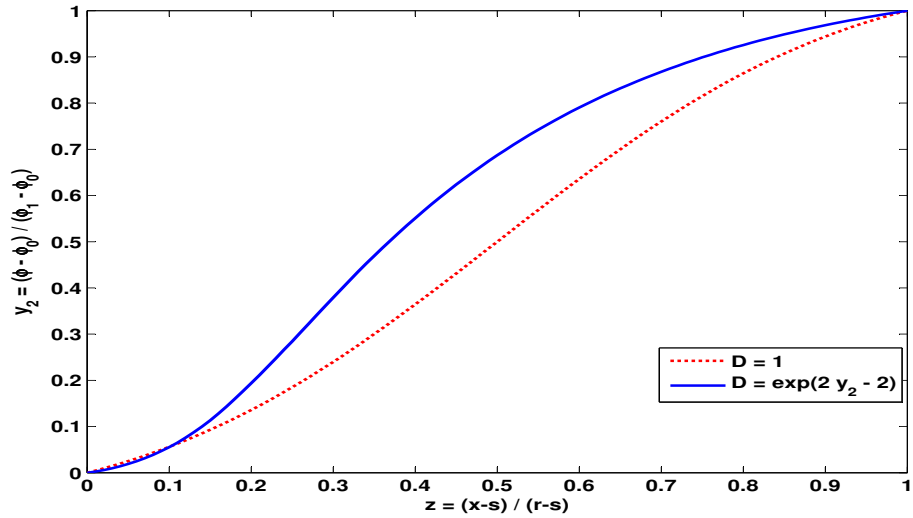


Figura 2.34: Inchamento da gordura na lã: humidade adimensional na fase intermédia no instante $t = 2$ com variável de espaço normalizada e para $a = b = 10$; comparação das soluções numéricas relativas a dois cenários de difusão adimensional, $D = 1$ e $D = \exp(2y_2 - 2)$

Capítulo 3

Método dos Elementos Finitos

Móveis para problemas evolutivos com duas escalas (1D+1D)

3.1 Introdução

Neste capítulo estudamos problemas evolutivos envolvendo duas escalas espaciais 1D de comprimentos distintos. As designações macro e micro acompanham sempre o estudo. Fala-se em macro-problemas e micro-problemas, em macro-partículas e micro-partículas, em macro-poros e micro-poros, em macro-equações e micro-equações, em macro-domínios e micro-domínios e em macro-variáveis e micro-variáveis.

Podemos encontrar exemplos de convívio de duas escalas nos adsorventes e catalisadores, onde aparecem macro-partículas porosas constituídas por micro-partículas esféricas. Considerando a estrutura porosa das partículas, admite-se difusão através da rede de poros, tanto nos macro-poros como nos micro-poros. Podemos também encontrar o binómio macro-escala, micro-escala num leito fixo sujeito à etapa de saturação num processo de adsorção, sendo importante a caracterização hidrodinâmica

do leito fixo. Este desempenha aqui o papel de macro-escala, enquanto que as macro-partículas referidas atrás passam a desempenhar um papel de micro-escala.

Se uma das escalas espaciais for muito maior que a outra, então ela pode ser considerada como um meio pseudo-homogéneo. A ligação entre os micro-problemas e o macro-problema é feita na macro-equação que descreve o macro-problema e nas condições de fronteira nos extremos dos micro-domínios.

A representação matemática destes modelos conduz a sistemas de equações às derivadas parciais. Para resolver este tipo de problemas, construiu-se e implementou-se um algoritmo usando elementos finitos móveis com aproximações polinomiais de grau arbitrário (Serenio (1989)). Para além da discretização das malhas espaciais é necessário também atender às condições de ligação entre as duas escalas. Daqui resulta um sistema de equações diferenciais ordinárias que é resolvido com integrador apropriado para sistemas stiff, como é o caso do LSODI Hindmarsh (1980).

3.2 Formulação 1D+1D

Nesta secção escrevemos as equações que modelam o macro-problema e os micro-problemas. Fazemos referência ao tipo de condições de fronteira a impor numa das fronteiras dos micro-domínios, por forma a completar o elo de ligação entre as duas escalas. Consideramos um modelo simplificado com uma variável dependente para cada problema: para o macro-problema (leito) denotamos a variável dependente por y e para os micro-problemas (partículas) denotamos genericamente por y_p . No que respeita às variáveis independentes, a variável tempo t é comum a todos os problemas e as variáveis espaciais são z para o leito e r para a partícula. Assim temos $y \equiv y(z, t)$ e $y_p \equiv y_p(r, z, t)$.

A macro-equação (leito) é dada por:

$$\frac{\partial y}{\partial t} = f_1 \left(z, t, y, \frac{\partial y}{\partial z} \right) \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + f_2 \left(z, t, y, \frac{\partial y}{\partial z} \right) + f_3 (y_p(1, z, t)) \quad (3.1)$$

As micro-equações (partículas) são dadas por:

$$\frac{\partial y_p}{\partial t} = g_1 \left(r, t, y_p, \frac{\partial y_p}{\partial r} \right) \frac{\partial^2 y_p}{\partial r^2} + g_2 \left(r, t, y_p, \frac{\partial y_p}{\partial r} \right) \quad (3.2)$$

As condições de fronteira a impor podem ser do tipo Dirichlet ou tipo Robin. Quer para o leito quer para a fronteira $r = 0$ nas partículas não há observações a fazer. No entanto, a condição de fronteira a impor na fronteira $r = 1$ nas partículas deve incorporar a ligação entre as duas escalas, admitindo no algoritmo condições de fronteira do tipo:

$$\frac{\partial y_p}{\partial r} (1, z, t) = \alpha y_p + \beta + g_3 (y(z, t)) \quad (3.3)$$

Considerando as notações anteriores, conclui-se que ligação entre a macro-escala e a micro-escala se faz por meio das funções f_3 e g_3 . Para finalizar o modelo há que fornecer a condição inicial ($t = 0$) para cada um dos problemas.

3.3 Equações gerais do método

Denotando genericamente por x as variáveis espaciais do leito e da partícula, isto é, $x \equiv z$ ou $x \equiv r$, considerem-se as seguintes relações análogas às do capítulo 2:

$$Z(m, l) = X_{l+1, m} - X_{l, m} \quad (3.4)$$

$$\epsilon_{m,l} = \left(\frac{c_{m,l}^3}{z_{m,l} - c_{m,l}^5} + c_{m,l}^4 \right) \left(1 + \frac{c_{m,l}^6}{z_{m,l} - c_{m,l}^5} \right)^2 \quad (3.5)$$

$$S_{m,l} = \left[\frac{c_{m,l}^1}{z_{m,l} - c_{m,l}^5} - c_{m,l}^2 (z_{m,l} - c_{m,l}^5) \right] \left(1 + \frac{c_{m,l}^6}{z_{m,l} - c_{m,l}^5} \right)^2 \quad (3.6)$$

$$A_{i,k}^{m,l} = \frac{dl_k^{m,l}}{dv^{m,l}} \Big|_{v_i^{m,l}} \quad (3.7)$$

$$AY(i, l, m) = \frac{\partial Y_{m,l}}{\partial u^{m,l}} \Big|_{u_i^{m,l}} = \frac{1}{X_{l+1,m} - X_{l,m}} \sum_{k=1}^{NT(m,l)} A_{i,k}^{m,l} Y_{m,l}^k \quad (3.8)$$

$$B_{i,k}^{m,l} = \frac{d^2 l_k^{m,l}}{d(v^{m,l})^2} \Big|_{v_i^{m,l}} \quad (3.9)$$

$$BY(i, l, m) = \frac{\partial^2 Y_{m,l}}{\partial (u^{m,l})^2} \Big|_{u_i^{m,l}} = \frac{1}{(X_{l+1,m} - X_{l,m})^2} \sum_{k=1}^{NT(m,l)} B_{i,k}^{m,l} Y_{m,l}^k \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial Y_{m,l}}{\partial u^{m,l}} = \sum_{i=1}^{NT(m,l)} l_i^{m,l}(v^{m,l}) AY(i, l, m) \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial^2 Y_{m,l}}{\partial (u^{m,l})^2} = \sum_{i=1}^{NT(m,l)} l_i^{m,l}(v^{m,l}) BY(i, l, m) \quad (3.12)$$

$$I_{m,l}^{k,i} = \int_0^1 l_i^{m,l}(v^{m,l}) l_k^{m,l}(v^{m,l}) dv^{m,l} \quad (3.13)$$

$$F_{m,l}^k = \frac{1}{Z(m,l)} \int_{X_{l,m}}^{X_{l+1,m}} \left(f_{1,m} \frac{\partial^2 Y_{m,l}}{\partial x^2} + f_{2,m} \right) l_k^{m,l}(v^{m,l}) dx \quad (3.14)$$

$$C_{m,l}^k = \sum_{i=1}^{NT(m,l)} I_{m,l}^{k,i} v_i^{m,l} AY(i, l, m) \quad (3.15)$$

$$D_{m,l}^k = \sum_{i=1}^{NT(m,l)} I_{m,l}^{k,i} \left(1 - v_i^{m,l}\right) AY(i, l, m) \quad (3.16)$$

De seguida escrevemos as equações que descrevem o método quando aplicado a um problema 1D+1D, as quais podem ser agrupadas da seguinte forma:

- Equação associada à ordenada em $X_{m,1}$, $Y_{m,1}^1$, se não é imposta nenhuma condição de fronteira:

$$\sum_{k=1}^{p_{m,1}} I_{m,1}^{k,1} \frac{dY_{m,1}^k}{dt} - C_{m,1}^1 \frac{dX_{m,2}}{dt} = F_{m,1}^1 \quad (3.17)$$

- Equação associada à ordenada em $X_{m,1}$, $Y_{m,1}^1$, se é imposta condição de fronteira de Robin:

$$\begin{aligned} & Z_{m,1} \sum_{k=1}^{p_{m,1}} \left(I_{m,1}^{k,1} \frac{dY_{m,1}^k}{dt} \right) - Z_{m,1} C_{m,1}^1 \frac{dX_{m,2}}{dt} = \\ & = Z_{m,1} F_{m,1}^1 + [AY(1, 1, m) - (\alpha_m Y_{m,1}^1 + \beta_m)] f_{1,m}(X_{m,1}) \end{aligned} \quad (3.18)$$

- Equação associada à ordenada em X_{m,N_m+1} , $Y_{m,N_m}^{p_{m,N_m}}$, se não é imposta nenhuma condição de fronteira:

$$\sum_{k=1}^{p_{m,N_m}} I_{m,N_m}^{k,p_{m,N_m}} \frac{dY_{m,N_m}^k}{dt} - D_{m,N_m}^{p_{m,N_m}} \frac{dX_{m,N_m}}{dt} = F_{m,N_m}^{p_{m,N_m}} \quad (3.19)$$

- Equação associada à ordenada em X_{m,N_m+1} , $Y_{m,N_m}^{p_{m,N_m}}$, se é imposta condição de fronteira de Robin:

$$\begin{aligned}
 & Z_{m,N_m} \sum_{k=1}^{p_{m,N_m}} \left(I_{m,N_m}^{k,p_{m,N_m}} \frac{dY_{m,N_m}^k}{dt} \right) - \\
 & - Z_{m,N_m} D_{m,N_m}^{p_{m,N_m}} \frac{dX_{m,N_m+1}}{dt} = Z_{m,N_m} F_{m,N_m}^{p_{m,N_m}} + \\
 & + [(\alpha_m Y_{m,N_m}^{p_{m,N_m}} + \beta_m) - AY(p_{m,N_m}, N_m, m)] f_{1,m}(X_{m,N_m+1}) \quad (3.20)
 \end{aligned}$$

- Equação associada à ordenada, $Y_{m,j}^{p_{m,j}}$, do nó de separação com $1 \leq j \leq N_m - 1$:

$$\begin{aligned}
 & -Z_{m,j} D_{m,j}^{p_{m,j}} \frac{dX_{m,j}}{dt} + Z_{m,j} \sum_{k=1}^{p_{m,j}} \left(I_{m,j}^{k,p_{m,j}} \frac{dY_{m,j}^k}{dt} \right) - \\
 & - (Z_{m,j} C_{m,j}^{p_{m,j}} + Z_{m,j+1} D_{m,j+1}^1) \frac{dX_{m,j+1}}{dt} + Z_{m,j+1} \sum_{k=1}^{p_{m,j+1}} \left(I_{m,j+1}^{k,1} \frac{dY_{m,j+1}^k}{dt} \right) - \\
 & - Z_{m,j+1} C_{m,j+1}^1 \frac{dX_{m,j+2}}{dt} = Z_{m,j} F_{m,j}^{p_{m,j}} + Z_{m,j+1} F_{m,j+1}^1 + \\
 & + [(AY(1, j+1, m) - AY(p_{m,j}, j, m)] f_{1,m}(X_{m,j+1}) \quad (3.21)
 \end{aligned}$$

- Equação associada à ordenada, $Y_{m,j}^i$, num nó interior:

$$-D_{m,j}^i \frac{dX_{m,j}}{dt} + \sum_{k=1}^{p_{m,j}} \left(I_{m,j}^{k,i} \frac{dY_{m,j}^k}{dt} \right) - C_{m,j}^i \frac{dX_{m,j+1}}{dt} = F_{m,j}^i \quad (3.22)$$

- Equação associada ao nó de separação entre dois elementos finitos, $X_{m,j+1}$, com $1 \leq j \leq N_m - 1$:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} [(AY(1, j+1, m) - AY(p_{m,j}, j, m))] \left[-Z_{m,j} D_{m,j}^{p_{m,j}} \frac{dX_{m,j}}{dt} + \right. \\
 & + Z_{m,j} \sum_{k=1}^{p_{m,j}} \left(I_{m,j}^{k,p_{m,j}} \frac{dY_{m,j}^k}{dt} \right) - (Z_{m,j} C_{m,j}^{p_{m,j}} - Z_{m,j+1} D_{m,j+1}^1) \frac{dX_{m,j+1}}{dt} - \\
 & \left. - Z_{m,j+1} \sum_{k=1}^{p_{m,j+1}} \left(I_{m,j+1}^{k,1} \frac{dY_{m,j+1}^k}{dt} \right) + Z_{m,j+1} C_{m,j+1}^1 \frac{dX_{m,j+2}}{dt} \right] - \\
 & - \epsilon_{m,j}^2 \frac{dX_{m,j}}{dt} + (\epsilon_{m,j}^2 + \epsilon_{m,j+1}^2) \frac{dX_{m,j+1}}{dt} - \epsilon_{m,j+1}^2 \frac{dX_{m,j+2}}{dt} = \\
 & = \epsilon_{m,j} S_{m,j} - \epsilon_{m,j+1} S_{m,j+1} + \\
 & + \frac{1}{2} [(AY(1, j+1, m) - AY(p_{m,j}, j, m))] (Z_{m,j} F_{m,j}^{p_{m,j}} - Z_{m,j+1} F_{m,j+1}^1) \quad (3.23)
 \end{aligned}$$

Para finalizar, duas observações importantes em relação às equações gerais do método.

- Quando $x \equiv z$, ou seja, quando se está a discretizar a macro-escala, a equação (3.14) deve ser alterada para:

$$F_{m,l}^k = \frac{1}{Z(m, l)} \int_{X_{l,m}}^{X_{l+1,m}} \left(f_{1,m} \frac{\partial^2 Y_{m,l}}{\partial x^2} + f_{2,m} + f_3 \right) l_k^{m,l} (v^{m,l}) dx \quad (3.24)$$

onde f_3 faz a ligação entre as duas escalas e dever ser calculada num ponto em específico, como é explicado adiante.

- Quando $x \equiv r$, ou seja, quando se está a discretizar a micro-escala, na equação (3.20) a componente referente à condição de fronteira “ $\alpha_m Y_{m,N_m}^{p_{m,N_m}} + \beta_m$ ” deve ser substituída por “ $\alpha_m Y_{m,N_m}^{p_{m,N_m}} + \beta_m + g_3$ ”, onde g_3 faz a ligação entre as duas escalas e dever ser calculada num ponto em específico, como é explicado adiante.

3.4 Implementação do MEFM

De seguida descrevemos como implementar o MEFM para resolução de problemas evolutivos com duas escalas espaciais e 1D em cada escala.

A cada ponto z_0 do macro-domínio fazamos corresponder um micro-problema em que a variável dependente é $y_p \equiv y_p(r, z_0, t)$. Naturalmente coloca-se a questão do número de micro-problemas a considerar. Em princípio, quanto maior for o número de micro-problemas considerados, mais precisa é a solução numérica do sistema 1D+1D. No entanto, devemos ter em conta que um número exagerado de micro-problemas poderá ter custos computacionais elevados.

O ponto de partida é a discretização do macro-domínio (leito). Analogamente ao MEFM apresentado por Sereno (1989), considere-se uma malha de nós no macro-domínio. Estes nós de separação decompõem o macro-domínio em vários elementos finitos. Em cada elemento finito define-se um determinado número de pontos interiores que são usados na interpolação de Lagrange.

Neste tipo de problemas, os extremos fixos do macro-domínio são considerados pontos de colocação uma vez que neles a variável dependente y está sujeita a condição de fronteira do tipo Dirichlet ou Robin. Para nós, o número de micro-problemas é igual ao número de nós globais do macro-domínio, o que inclui extremos fixos, nós de separação e pontos interiores.

Note-se que poderíamos ter escolhido outra colecção qualquer de pontos do macro-domínio para definir os micro-problemas. A nossa escolha é uma escolha dinâmica, dado que a malha do macro-problema é adaptativa, movendo-se os nós de forma automática para a região do macro-domínio onde eles são necessários para melhor aproximar a solução do macro-problema.

Por esta razão, se para um determinado instante ao ponto z_0 do macro-domínio estiver associado um micro-problema, no instante seguinte da integração poderá não estar associado nenhum micro-problema a z_0 . Será porventura necessário incutir alguma

rigidez ao movimento dos nós no leito, para que a cada instante tenhamos uma boa distribuição dos mesmos, cujo reflexo será uma boa distribuição de valores $y_p(1, z_i, t)$ com z_i nó global do macro-problema. Isto é muito importante, dado que no leito não temos outro tipo de informação sobre os micro-problemas a não ser uma colecção de valores $y_p(1, z_i, t)$ a qual, através de interpolação de Lagrange, nos permitirá obter $y_p(1, z, t)$ para z qualquer no macro-domínio.

Uma vez definidos os micro-problemas, o passo seguinte é a discretização espacial dos respectivos micro-domínios. Existe uma malha espacial para cada micro-problema e o elo implícito entre os micro-problemas é o macro-problema a eles subjacente. Não há ligação explícita entre os micro-problemas. Desta dupla discretização espacial do sistema 1D+1D obtém-se um sistema de equações diferenciais ordinárias que é à posteriori integrado no tempo.

Para descrever o vector YV das variáveis dependentes do tempo, precisamos de umas definições prévias.

No código de simulação, MNP representa o número total de problemas e $MNPV$ representa o número total de micro-problemas, com $MNP = MNPV + 1$. Denotando por IPR o índice do problema a resolver, escolhemos $IPR = 1$ para o macro-problema, $IPR = 2$ para o micro-problema correspondente a $z = 0$ e assim sucessivamente até $IPR = MNP$ para o micro-problema correspondente a $z = 1$.

O vector YV é decomposto em subvectores cada um deles correspondente a um problema. O primeiro subvector corresponde a $IPR = 1$, o segundo subvector a $IPR = 2$ e de modo sucessivo até chegar ao subvector correspondente a $IPR = MNP$. A dimensão do bloco de YV correspondente a um problema IPR é denotada por $IYV(IPR)$ e a posição absoluta em YV da última entrada desse bloco é denotada por $IYVFIM(IPR)$.

Para cada nó global z_0 do leito há duas variáveis a determinar em cada instante: $y(z_0, t)$ e $y_p(1, z_0, t)$. Para conseguir escrever a relação de dependência entre ambas é necessário em primeiro lugar identificar a relação biunívoca entre os nós globais do

macro-problema e os micro-problemas.

Atendendo à equação (3.1) precisamos saber, por um lado, sendo dado o vector YV e um nó global z_0 do leito, qual o micro-problema que lhe corresponde e o respectivo valor de $y_p(1, z_0, t)$.

Por outro lado, atendendo à equação (3.3) precisamos saber, sendo dado o vector YV e um micro-problema, qual o nó global z_0 do leito que lhe corresponde e o respectivo valor de $y(z_0, t)$. Nesse sentido, no código de simulação define-se $NPAE(L)$ como sendo o número de nós globais do macro-problema até ao seu L -ésimo elemento finito, incluindo o primeiro nó desse elemento finito.

Para exemplificar a referida relação biunívoca atente-se ao esquema da figura (3.1).

Trata-se de um macro-problema cujo macro-domínio está decomposto em 2 elementos finitos e com 10 pontos interiores por elemento finito para a interpolação de Lagrange. Portanto, no total são 23 nós globais para o macro-problema e esse será o número de micro-problemas a considerar. A contagem dos micro-problemas faz-se da esquerda para a direita no macro-domínio. Considere-se um nó global z_0 do macro-problema, por exemplo, o terceiro ponto interior do segundo elemento finito. A esse nó global corresponde o micro-problema número 15.

Sendo $NPAE(2) = 12$ e $15 - NPAE(2) + 1 = 4$, conclui-se que partindo do índice 15 do micro-problema sabemos que o nó global z_0 do macro-problema que lhe corresponde é o quarto nó do segundo elemento finito, donde para um determinado instante $y(z_0, t)$ é aproximada por $Y(4, 2, 1, 1)$. As duas últimas entradas dizem respeito à única equação do macro-problema ($IPR = 1$).

Reciprocamente, se considerarmos z_0 como sendo o terceiro ponto interior do segundo elemento finito do macro-domínio, o índice do micro-problema associado a z_0 é $NPAE(2) + 3$. Por conseguinte, $y_p(1, z_0, t)$ é aproximada por $YV(IYVFIM(15 + 1))$, pois o micro-problema número 15 é na colecção de todos os problemas, o problema número 16.

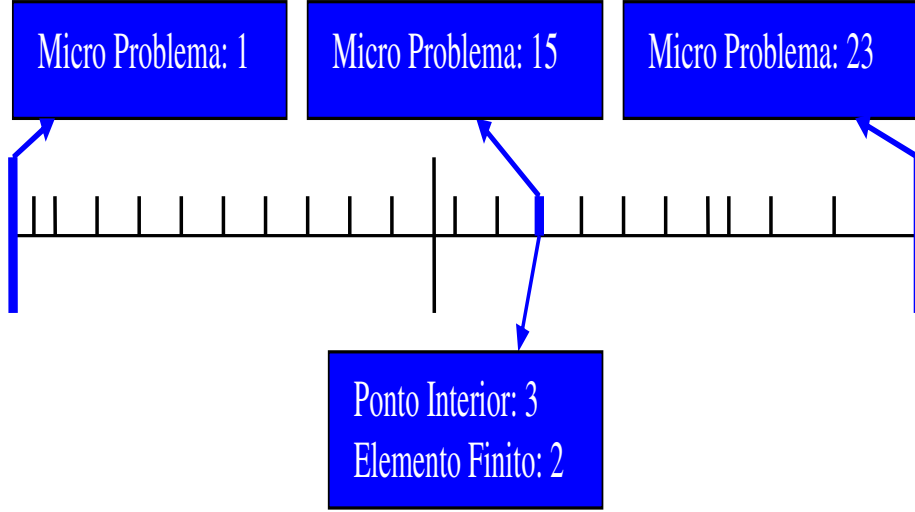


Figura 3.1: Duas escalas (1D+1D): macro-problema com 2 elementos finitos e 10 pontos interiores; o micro-problema número 15 corresponde ao terceiro ponto interior do segundo elemento finito do macro-domínio

Esta ligação entre as duas escalas não é perceptível a partir da matriz do sistema de equações diferenciais ordinárias resultante da discretização espacial. Em (3.25) pode observar-se a estrutura dessa matriz dos coeficientes das derivadas em ordem ao tempo.

Considerem-se as $MNP \times MNP$ submatrizes (blocos $B_{i,j}$). Só são não nulos os blocos $B_{i,i}$ com $i = 1, \dots, MNP$. A ligação entre as escalas aparece no cálculo dos resíduos das equações diferenciais ordinárias e não na matriz de massa.

Finalmente, note-se que os blocos $B_{i,i}$ são matrizes esparsas em banda pois resultam da aplicação do MEFM como em Sereno (1989).

$$\left(\begin{array}{cc} \begin{bmatrix} * & \dots & * \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ * & \dots & * \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 \end{bmatrix} & \dots \\ \begin{bmatrix} 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} * & \dots & * \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ * & \dots & * \end{bmatrix} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{array} \right) \quad (3.25)$$

3.4.1 As subrotinas

Nesta subsecção descrevemos as subrotinas FORTRAN que compõem o integrador que desenvolvemos para a resolução dos problemas evolutivos 1D+1D. Centremos a atenção nas propostas que apresentamos para a construção do algoritmo numérico.

3.4.1.1 Ficheiro *DADOS*

Prestando atenção à ordenação por linhas ou blocos de linhas, constam no ficheiro *DADOS* os valores das seguintes variáveis e parâmetros:

1. *LSAIDA*: parâmetro para saída de resultados;
2. *NEQDP1(IPR)*, *NEQDP2(IPR)*: número de equações do tipo 1 e tipo 2 do problema *IPR*; na formulação dos problemas em estudo, *NEQDP1(IPR) = 0* e *NEQDP2(IPR) = 1*;
3. *N0(IPR)*, *N1(IPR)*: como foi dito atrás, tanto para o macro-domínio, como para os micro-domínios, os extremos fixos são sempre considerados nós das

- malhas, impondo-se neles condições de fronteira do tipo Dirichlet ou Robin; assim $N0(IPR) = 1$ e $N1(IPR) = 1$ para qualquer problema IPR ;
4. $XL1(IPR)$, $XL2(IPR)$: extremos inicial e final do domínio espacial; na formulação as variáveis espaciais estão normalizadas, donde $XL1(IPR) = 0$ e $XL2(IPR) = 1$ para qualquer problema IPR ;
 5. $INDIC(IPR)$: número de pontos interiores de quadratura considerado para o problema IPR ;
 6. $NEF(1, IPR)$, $NCF1(IPR)$, $NCF2(IPR)$: número de elementos finitos, $NCF1$ e $NCF2$ para cada problema IPR ;
 7. $NP(l, IPR)$: número de pontos interiores para cada elemento finito do problema IPR ; a nossa escolha para o macro-problema é $NP(l, 1) = 10$;
 8. $CES(i, l, 1, IPR)$: parâmetros de penalização dos movimentos dos nós do problema IPR ;
 9. $TOL1$, $TOL2$: tolerâncias;
 10. Parâmetros: nesta linha escrevem-se os parâmetros específicos do problema;
 11. $X(l + 1, 1, IPR)$: abcissas da malha inicial do problema IPR ; formar um bloco com MNP linhas, sendo cada linha correspondente a um problema IPR ;
 12. $NOUT$: parâmetro relativo ao número de abcissas para traçar perfis interpolados;
 13. $LOUT$: número de perfis a traçar não contando com o perfil para o instante inicial;
 14. $TOUT(i)$: instantes para impressão de perfis, com $1 \leq i \leq LOUT$;
 15. TAU : último instante para traçar perfil;
 16. $LTRA$: parâmetro relativo aos tempos para as trajectórias;

17. *LIMP*: parâmetro relativo aos tempos para as histórias;
18. *NHIS*: número de histórias para todos os problemas;
19. *HA(I, IPR)*: histórias para cada problema *IPR*;
20. *NJMAX*: número máximo de cálculos de jacobianos em cada passo de integração.

Relativamente à ordenação das linhas do ficheiro *DADOS* é necessário, antes das entradas das tolerâncias, repetir para $IPR = 1, \dots, MNP$ a seguinte estrutura de blocos de instruções apresentadas anteriormente:

$$\begin{bmatrix} [2] \\ [3] \\ [4] \\ [5] \\ [6] \\ [7] \\ [8] \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

3.4.1.2 Módulo de parâmetros: *MODULE MYPARAM*

Os valores fornecidos neste módulo servem para dimensionalizar vectores e matrizes:

- *MNPV*: número de micro-problemas;
- *MNP*: número total de problemas, sendo $MNP = MNPV + 1$;
- *MEQU*: número máximo de equações em cada problema; dada a nossa formulação, $MEQU = 1$.

3.4.1.3 Subrotina *ENTRAS*

Aqui fazemos referência às novas variáveis introduzidas. As seguintes três variáveis são definidas na subrotina *ENTRAS* e os respectivos valores passados a outras subrotinas através de uma instrução do tipo *COMMON/VARIAVEL*:

- *NPAE(L)*: número de nós globais do macro-problema até ao seu L -ésimo elemento finito, incluindo o primeiro nó desse elemento finito;
- *IYV(IPR)*: dimensão do bloco de *YV* correspondente ao problema *IPR*;
- *IYVFIM(IPR)*: posição absoluta em *YV* da última entrada do bloco relativo ao problema *IPR*.

3.4.1.4 O PROGRAMA PRINCIPAL

O código está preparado para que no fim da simulação numérica possamos traçar perfis, trajectórias e histórias. Deste modo é necessário adaptar o programa principal de acordo com os objectivos dessa mesma simulação. Serão eventualmente necessárias alterações nos ficheiros de escrita devido ao número de elementos finitos considerados para cada problema. Porventura, também será necessário escrever novo bloco de código para calcular, por interpolação polinomial de Lagrange, valores de variáveis num determinado conjunto de pontos.

Por exemplo, consideremos a escrita da história de y_p num determinado ponto z_0 do macro-domínio, que não seja extremo fixo. O resultado é uma matriz cuja i -ésima linha é do tipo $[t_i, y_p(1, z_0, t_i)]$. Os nós da malha do macro-domínio movem-se ao longo do tempo e, por nossa escolha, eles definem os micro-problemas. Podemos dizer que os alicerces dos micro-problemas se movem no tempo. Ora, se fixarmos um ponto z_0 no macro-domínio e pretendemos o valor de $y_p(1, z_0, t_i)$ num determinado instante t_i , temos de nos socorrer da informação disponível que neste caso será um conjunto de valores $y_p(1, z_k, t_i)$, sendo $\{z_k\}$ o conjunto de nós do macro-domínio onde estão

definidos os micro-problemas para o instante t_i . O passo seguinte é naturalmente a interpolação de Lagrange para obter o valor aproximado de $y_p(1, z_0, t_i)$. Há então que introduzir esta interpolação no programa principal.

Como podemos perceber o código de simulação é flexível e extensível de encontro aos nossos objectivos da simulação numérica.

3.4.1.5 Condição inicial: CI

A função $CI \equiv CI(M, X, IPR)$ diz respeito à condição inicial para cada problema IPR .

3.4.1.6 Condições de fronteira: $BC1$, $BC2$

As funções $BC1 \equiv BC1(M, Y, IPR)$ e $BC2 \equiv BC2(M, Y, IPR)$ dizem respeito às condições de fronteira das variáveis dependentes nos extremos fixos do domínio do problema IPR . Na nossa formulação 1D+1D as condições de fronteira podem ser do tipo Dirichlet ou Robin, definindo-se, respectivamente para cada tipo, as seguintes funções:

$$BC = \gamma \tag{3.27}$$

$$BC = \alpha Y + \beta \tag{3.28}$$

É necessário ressaltar o caso da condição de fronteira do tipo Robin imposta na fronteira $r = 1$ dos micro-domínios. Como se referiu atrás, essa condição de fronteira incorpora a ligação entre as duas escalas através da função g_3 presente na equação (3.3). Portanto, quando noutra subrotina for chamada $BC2$ respeitante a um micro-problema ($IPR \geq 2$), há que acrescentar a parcela correspondente à função g_3 .

3.4.1.7 Funções $F1$, $F2$ que definem as EDP's

As funções $F1 \equiv F1(M, I, X, T, Y, DYDX, IPR)$ e $F2 \equiv F2(M, X, T, Y, DYDX, IPR)$ surgem na definição da equação às derivadas parciais de cada problema IPR . Para o macro-problema ($IPR = 1$), $F1$ e $F2$ correspondem, respectivamente, às funções f_1 e f_2 da equação (3.1). Para os micro-problemas ($IPR \geq 2$), $F1$ e $F2$ correspondem, respectivamente, às funções g_1 e g_2 da equação (3.2).

Também aqui é necessário fazer a ressalva da equação (3.1) que incorpora ligação entre as duas escalas através da função f_3 . Assim, quando noutra subrotina for chamada $F2$ respeitante ao macro-problema ($IPR = 1$), há que acrescentar a parcela correspondente à função f_3 .

3.4.1.8 Matriz de massa: $ADDA$

A subrotina $ADDA$ tem por função adicionar a matriz dos coeficientes das derivadas das variáveis dependentes em ordem à variável independente tempo a uma matriz genérica da mesma dimensão. Atendo à estrutura da matriz dos coeficientes (vide 3.25) a única alteração é criar um ciclo do tipo “ $FOR \ IPR = 1, MNP$ ” e em cada iteração considerar o bloco da matriz correspondente ao problema IPR .

3.4.1.9 Resíduos das EDO's: RES

Nesta subrotina também criamos um ciclo do tipo “ $FOR \ IPR = 1, MNP$ ”. Em cada iteração calculamos os resíduos das equações diferenciais ordinárias no tempo do subsistema a integrar correspondente ao problema IPR . A outra alteração importante prende-se com as chamadas da subrotina $F2$ quando $IPR = 1$ e da subrotina $BC2$ quando $IPR \geq 2$.

Olhando para o macro-problema ($IPR = 1$), a chamada da subrotina $F2$ tem por objectivo avaliar as funções f_2 e f_3 num determinado ponto de truncatura z_{tr} do

macro-domínio. Como na definição de $F2$ não se considera f_3 , há que acrescentar esta parcela, a qual envolve o valor de $y_p(1, z_{tr}, t)$ num determinado instante t .

O ponto de truncatura z_{tr} pertence a um dado elemento finito do macro-domínio. Dos nós globais do macro-problema pertencentes a esse elemento finito conhecemos o valor de y_p . Vamos buscar ao vector YV esses valores, pois a cada nó global do macro-problema corresponde um micro-problema e já vimos como identificar em YV as variáveis dependentes de cada micro-problema. Depois usamos interpolação de Lagrange para obter o valor de $y_p(1, z_{tr}, t)$. Por não termos outro tipo de informação sobre y_p nos pontos do macro-domínio, escolhemos sempre o número máximo de pontos interiores por elemento finito do macro-domínio, para melhor aproximar y_p nos pontos de truncatura.

Quanto aos micro-problemas ($IPR \geq 2$), a chamada da subrotina $BC2$ tem por objectivo calcular a condição de fronteira do tipo Robin no extremo fixo do micro-domínio, $r = 1$. Como já vimos anteriormente, a cada micro-problema corresponde um nó global do macro-problema. A função g_3 que completa a condição de fronteira depende do valor da macro-variável dependente nesse nó global. Ora, para obtermos esse valor é só considerar a entrada correcta do vector YV , tendo em conta a ordem do nó e a ordem do elemento finito a que pertence. Portanto, aquando da chamada de $BC2$, acrescenta-se a parcela relativa à função g_3 .

3.4.1.10 Resíduos jacobianos das EDO's: *RESJAC*

Nesta subrotina imitam-se as alterações na subrotina *RES*, atrás descritas.

3.5 Exemplos de Aplicação

Nesta secção aplicamos a nossa formulação do Método dos Elementos Finitos Móveis a três problemas com duas escalas. Os dois primeiros exemplos dizem respeito a um leito fixo e seguem exactamente a formulação atrás explanada. O terceiro exemplo diz respeito a um reactor e à formação de carbono pirolítico num conjunto de poros capilares. Este exemplo já não segue à risca a formulação atrás apresentada, pois a ligação entre as duas escalas não se faz por meio das funções f_3 e g_3 , mas sim através de uma relação de igualdade de concentrações no reactor e à entrada dos poros. Não obstante, esta ligação entre as duas escalas é fácil de implementar e este exemplo serve para ilustrar que podemos adaptar a nossa formulação original 1D+1D a várias classes de problemas 1D+1D.

3.5.1 Leito fixo

O modelo que se segue é de um problema de transporte envolvendo duas escalas espaciais de comprimentos diferentes. O problema é descrito em Mota et al. (1997). Considere-se um leito de um certo comprimento L composto por pequenas partículas esféricas de raio R_p , nas quais o processo de transporte de massa é difusivo. Interessa estudar a concentração no leito (c) e a concentração nas partículas (c_p) de determinadas espécies inertes, ao longo do tempo. Se tomarmos escalas espaciais normalizadas, z para o leito e r para as partículas, então teremos $c \equiv c(z, t)$ e $c_p \equiv c_p(r, z, t)$.

As equações às derivadas parciais que descrevem este problema 1D+1D são:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{N_{Pe}} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} - 3\beta k D_p (c - c_p(1, z, t)) \quad ; \quad t > 0 \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 c_p}{\partial r^2} + \frac{2D_p}{r} \frac{\partial c_p}{\partial r} \quad ; \quad t > 0 \quad (3.30)$$

As condições de fronteira a que satisfazem as variáveis dependentes são:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = N_{Pe} (c - 1) \quad ; \quad z = 0 \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad ; \quad z = 1 \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial r} = 0 \quad ; \quad r = 0 \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial r} = -k c_p + k c(z, t) \quad ; \quad r = 1 \quad (3.34)$$

Por outro lado temos as seguintes condições iniciais:

$$c = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (3.35)$$

$$c_p = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (3.36)$$

Considerando a formulação geral dos problemas 1D+1D, as funções que fazem a ligação entre as duas escalas espaciais são:

$$f_3(z, t) = 3\beta k D_p c_p(1, z, t) \quad (3.37)$$

$$g_3(z, t) = k c(z, t) \quad (3.38)$$

Passamos agora à descrição das variáveis e dos parâmetros do modelo:

- c_0 : concentração inicial no leito da espécie inerte (mol/m³);

- c_b : concentração no leito da espécie inerte (mol/m^3);
- c_{ext} : concentração no exterior do leito da espécie inerte (mol/m^3);
- c : concentração adimensional no leito da espécie inerte, $c = \frac{c_b - c_0}{c_{ext} - c_0}$;
- $c_{p,b}$: concentração intrapartícula da espécie inerte (mol/m^3);
- c_p : concentração adimensional intrapartícula da espécie inerte, $c_p = \frac{c_{p,b} - c_0}{c_{ext} - c_0}$;
- L : comprimento do leito (m);
- z^* : variável espaço para o leito (m);
- z : variável espaço normalizada para o leito, $z = \frac{z^*}{L}$;
- R_p : raio das partículas (m);
- r^* : variável espaço para as partículas (m);
- r : variável espaço normalizada para as partículas, $r = \frac{r^*}{R_p}$;
- τ : variável de tempo (s);
- ν : velocidade intersticial (m/s);
- t : variável adimensional de tempo, $t = \frac{\nu\tau}{L}$;
- ϵ : porosidade do leito;
- ϵ_p : porosidade das partículas;
- β : parâmetro relativo ao rácio entre as porosidades das partículas e do leito,

$$\beta = \frac{(1-\epsilon)\epsilon_p}{\epsilon}$$
- D_e : difusividade efectiva no leito (m^2/s);
- N_{Pe} : número de Peclet, $N_{Pe} = \frac{\epsilon\nu L}{D_e}$;
- k_p : coeficiente de transferência de massa através da superfície externa das partículas (m/s);

- D_{pe} : difusividade efectiva intra-partículas (m^2/s);
- k : parâmetro relativo à transferência de massa através da superfície externa das partículas, $k = \frac{R_p k_p}{D_{pe}}$;
- D_p : parâmetro relativo à difusão intrapartícula, $D_p = \frac{D_{pe} L}{\epsilon_p \nu R_p^2}$;

O parâmetro cuja variação estudamos é o parâmetro k . Assim, para todas as simulações numéricas usamos os seguintes valores de parâmetros:

N_{Pe}	40
β	0.5
D_p	0.2

(3.39)

Escolhemos simular com 5 elementos finitos e 10 pontos interiores por elemento finito para o leito e com 4 elementos finitos e 4 pontos interiores por elemento finito para as partículas. Recordando a terminologia usada aquando da formulação dos problemas 1D+1D, neste exemplo são 56 os nós globais para o macro-problema, donde o número total de micro-problemas é $MNPV = 56$.

Relativamente à concentração no leito, escolhemos para a malha inicial os nós de separação $z = 0.2$, $z = 0.4$, $z = 0.6$ e $z = 0.8$. Para a concentração nas partículas, apesar de as malhas poderem ser independentes, escolhemos para todos os micro-problemas, os nós iniciais $r = 0.001$, $r = 0.5$ e $r = 0.999$.

Como já foi referido antes, escolhemos o máximo possível de pontos interiores por elemento finito do leito, para melhor aproximar c_p no extremo fixo $r = 1$. Os nós da malha do leito movem-se ao longo do tempo, mas convém que a nenhum instante tenhamos um elemento finito no leito de grande amplitude, pois nessa situação a aproximação de c_p não é tão precisa. Assim convém que os nós de separação no leito estejam sempre bem distribuídos a cada instante e daí a nossa escolha de malha inicial bem distribuída no leito. Apesar deste cuidado, neste exemplo em particular,

obtemos resultados similares considerando apenas 4 pontos interiores por elemento finito no leito.

Os restantes parâmetros de simulação comuns ao macro-problema e aos micro-problemas constam da tabela (3.40).

Consideramos três valores para o parâmetro k a fim de estudar a variação do mesmo: $k = 0.2$, $k = 0.5$ e $k = 0.8$. O tempo de computação (CPU) nas simulações numéricas depende do valor escolhido para aquele parâmetro e também dos parâmetros de simulação. Por exemplo, se for $k = 0.8$, o tempo de computação é de aproximadamente 435s. Mas se alterarmos o valor das tolerâncias para $TOL1 = 10^{-9}$ e $TOL2 = 10^{-9}$ o tempo de computação já é aproximadamente 1425s. No entanto, esta e muitas outras alterações nos parâmetros de simulação produziram sempre resultados similares, donde os gráficos que apresentarmos dizerem respeito à tabela (3.40).

$INDIC$	11
$C_{m,l}^1$	10^{-5}
$C_{m,l}^2$	0
$C_{m,l}^3$	10^{-3}
$C_{m,l}^4$	10^{-2}
$C_{m,l}^5$	10^{-5}
$C_{m,l}^6$	10^{-5}
$TOL1$	10^{-5}
$TOL2$	10^{-5}
$NOUT$	500
TAU	30
$LTRA$	500
$LIMP$	500
$NHIS$	3
$NJMAX$	20

(3.40)

A seguir apresentam-se os resultados da simulação numérica sob a forma de gráficos de histórias e perfis de concentrações no leito e nas partículas, para três valores do parâmetro k .

O parâmetro k é igual ao produto entre o raio das partículas e o quociente entre o coeficiente de transferência de massa no filme e a difusão efectiva nas partículas. Ora se aumentarmos o coeficiente de transferência de massa no filme é natural que diminua a diferença de concentrações adimensionais entre o seio do fluido e a superfície da partícula.

Por exemplo, podemos observar isso à saída do leito ($z = 1$) para valores crescentes do parâmetro k . As figuras (3.4), (3.7) e (3.10) correspondem, respectivamente, a $k = 0.2$, $k = 0.5$ e $k = 0.8$. À medida que aumenta o valor deste parâmetro, aumenta também a concentração adimensional nas partículas. Atente-se ao papel do parâmetro k na condição de fronteira imposta na superfície das partículas.

Por outro lado, se fixarmos o valor do parâmetro k , as concentrações à entrada do leito ($z = 0$) são superiores às da saída do leito ($z = 1$).

Agora, se olharmos para a diferença entre a concentração adimensional no leito e a concentração adimensional nas partículas, ela tende para o valor zero. Naturalmente, a diferença tende a ser nula mais depressa na entrada do leito do que na saída do leito, pois a entrada do leito satura mais rapidamente. Vide, por exemplo, o grupo de figuras (3.8), (3.9) e (3.10).

Passando às figuras (3.11), (3.12) e (3.13), nelas podemos observar os perfis das concentrações adimensionais no leito e nas partículas para valores de $k = 0.2$, $k = 0.5$ e $k = 0.8$, respectivamente. O instante adimensional considerado para traçar perfis é $t = 0.75$.

Novamente, podemos concluir que à medida que aumenta o valor do parâmetro k , aumenta a concentração adimensional nas partículas, por via da maior transferência de massa através da superfície das partículas.

Por fim apresentamos a figura (3.14) onde podemos ver a evolução da malha de nós de separação do macro-problema (leito).

Com a configuração escolhida de parâmetros de simulação conseguiu-se o pretendido para o movimento dos nós do leito. Estes praticamente não se mexem em relação à sua posição inicial, o que se traduz a cada instante numa malha de nós de separação do leito bem distribuída com consequentes ganhos na precisão no cálculo das concentrações à superfície das partículas.

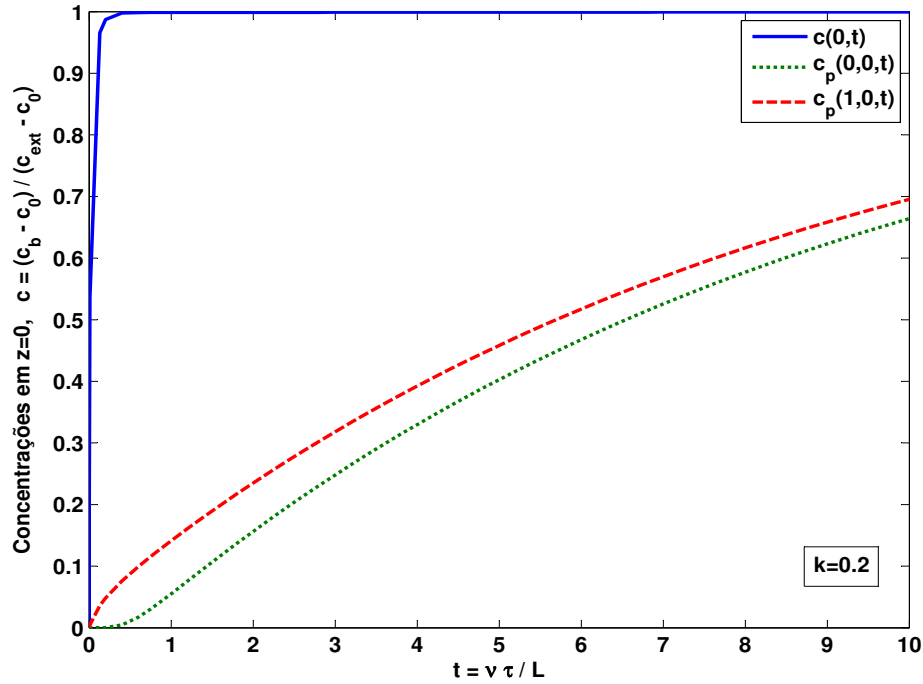


Figura 3.2: Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 0$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.2$

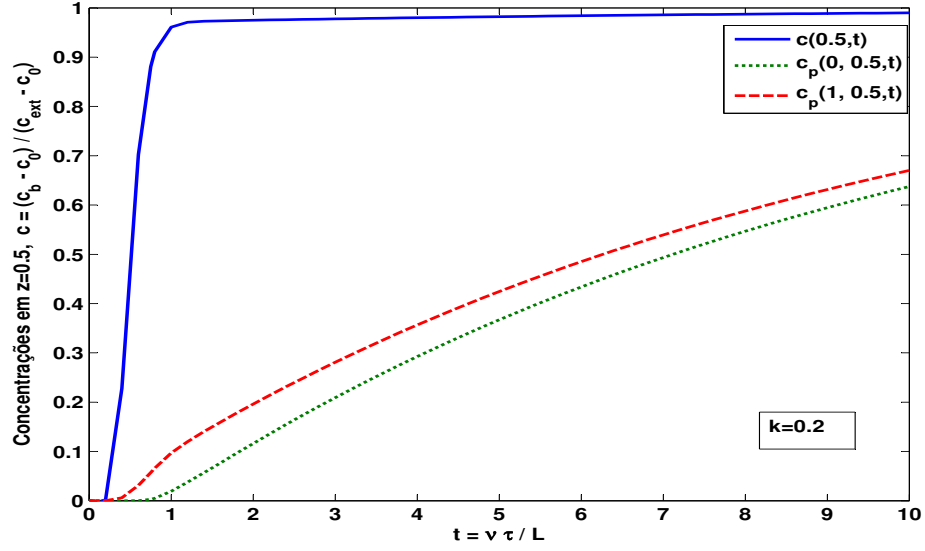


Figura 3.3: Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 0.5$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.2$

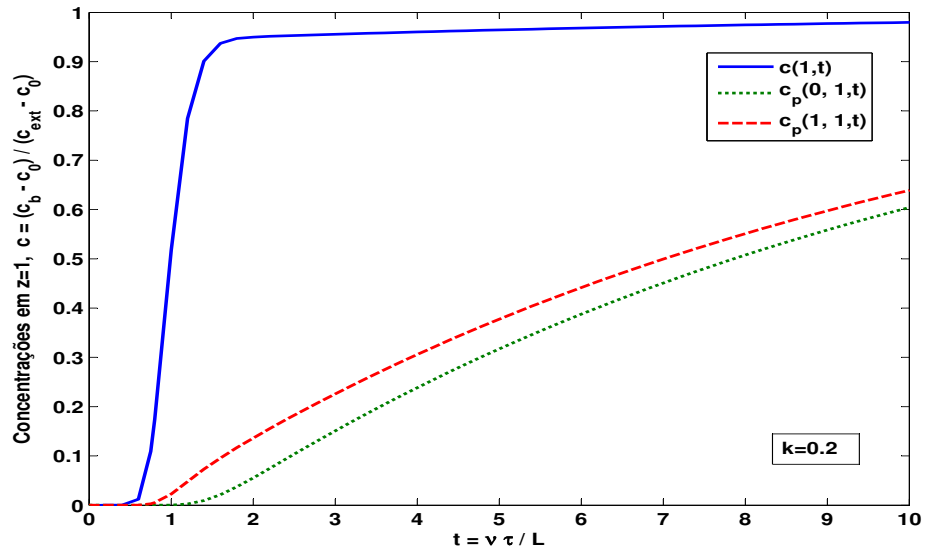


Figura 3.4: Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 1$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.2$

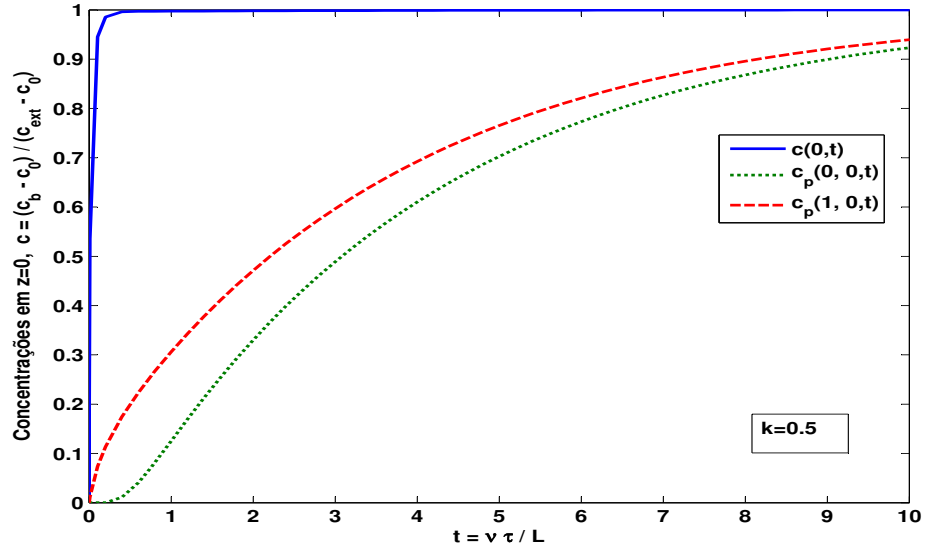


Figura 3.5: Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 0$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.5$

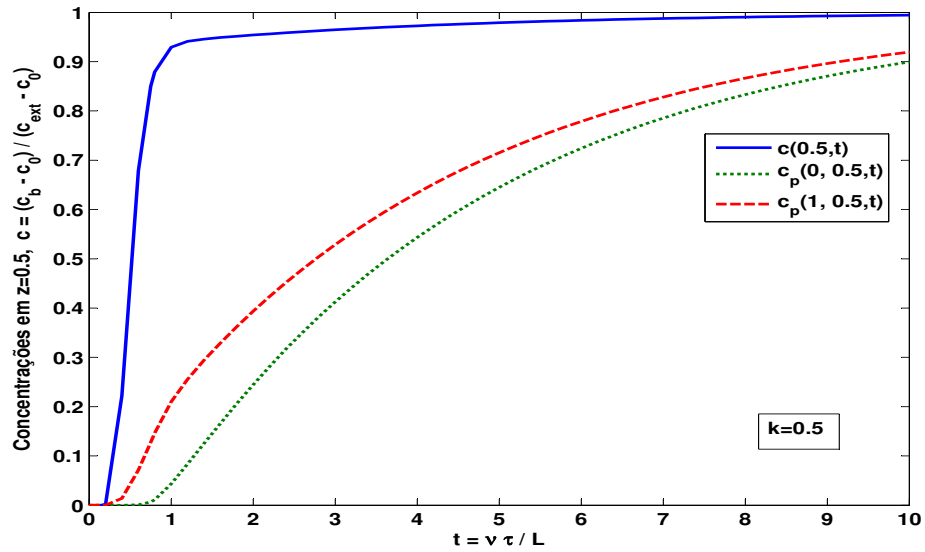


Figura 3.6: Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 0.5$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.5$

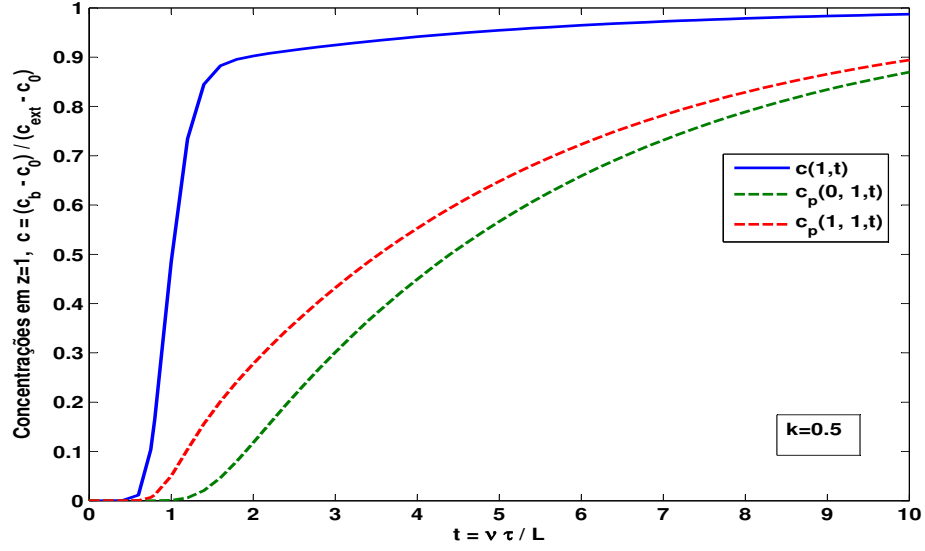


Figura 3.7: Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 1$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.5$

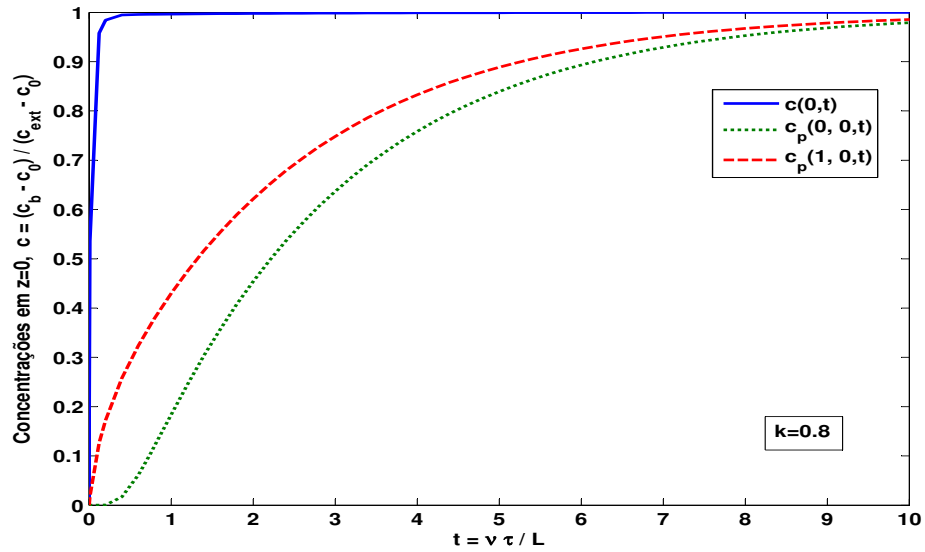


Figura 3.8: Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 0$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.8$

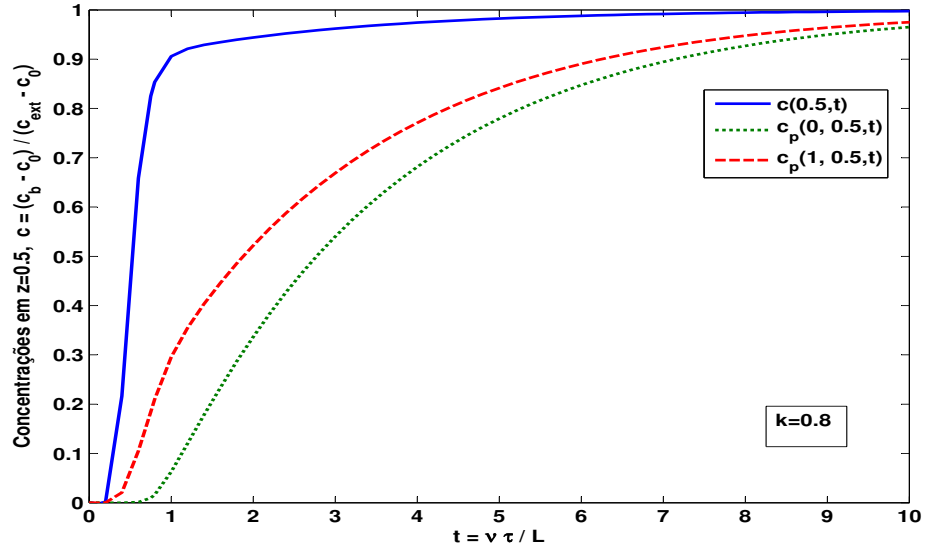


Figura 3.9: Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 0.5$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.8$

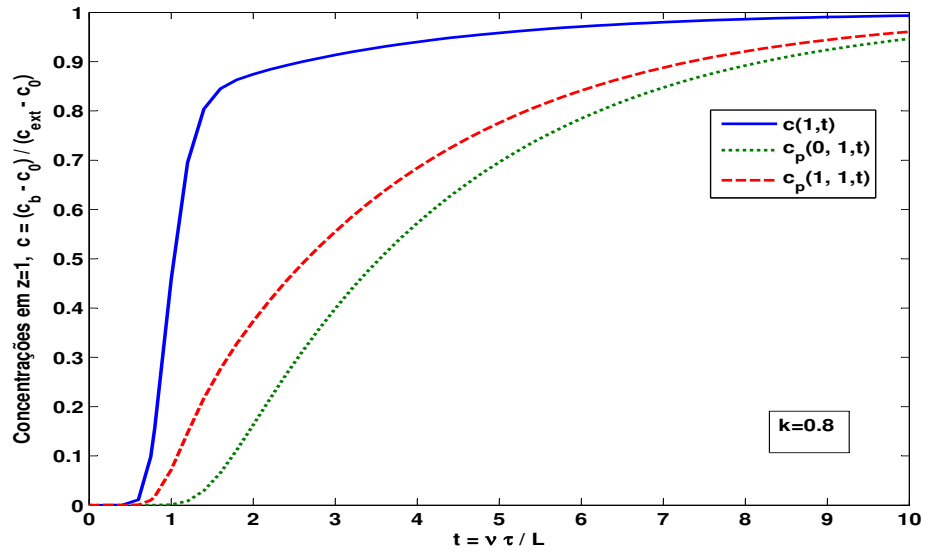


Figura 3.10: Leito fixo: histórias de concentrações adimensionais em função do tempo adimensional em $z = 1$ (leito) e $r = 0$ e $r = 1$ (partícula) com $k = 0.8$

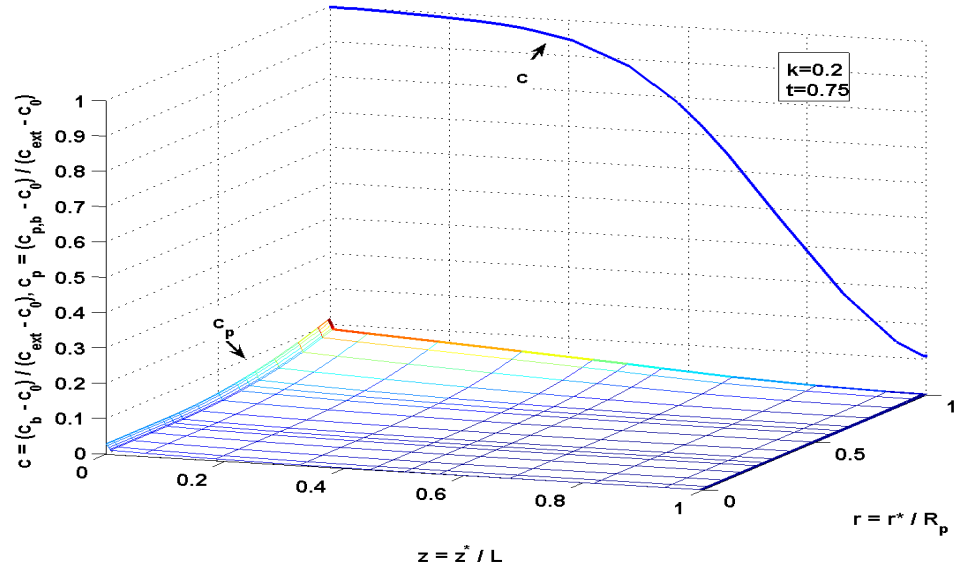


Figura 3.11: Leito fixo: perfis de concentrações adimensionais no leito e nas partículas no instante adimensional $t = 0.75$, $t = \nu\tau/L$, com $k = 0.2$

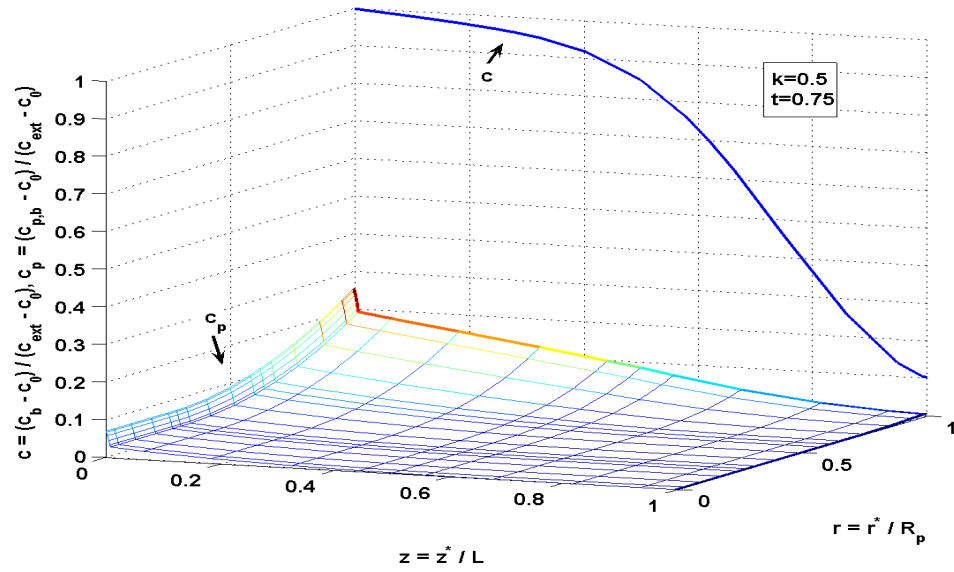


Figura 3.12: Leito fixo: perfis de concentrações adimensionais no leito e nas partículas no instante adimensional $t = 0.75$, $t = \nu\tau/L$, com $k = 0.5$

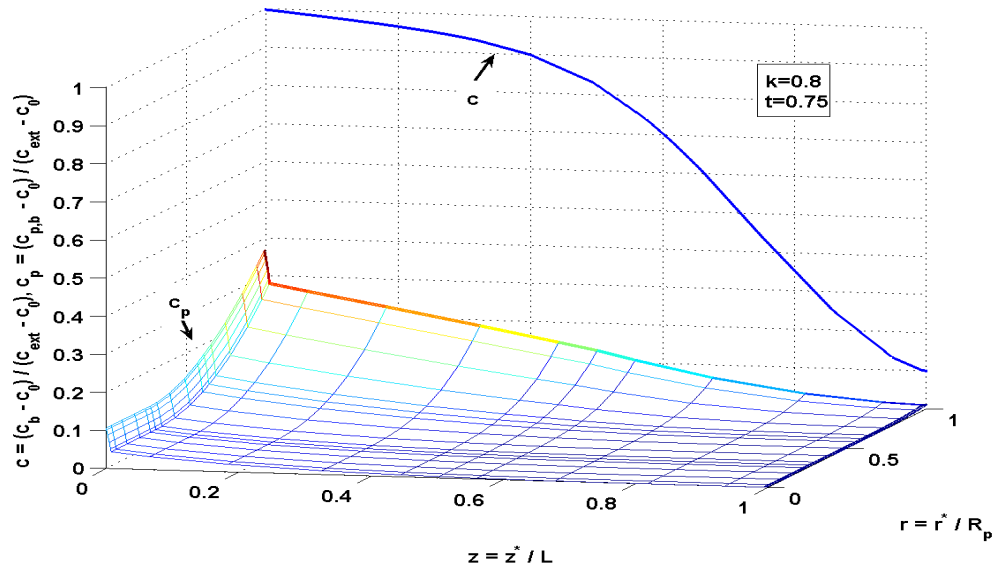


Figura 3.13: Leito fixo: perfis de concentrações adimensionais no leito e nas partículas no instante adimensional $t = 0.75$, $t = \nu\tau/L$, com $k = 0.8$

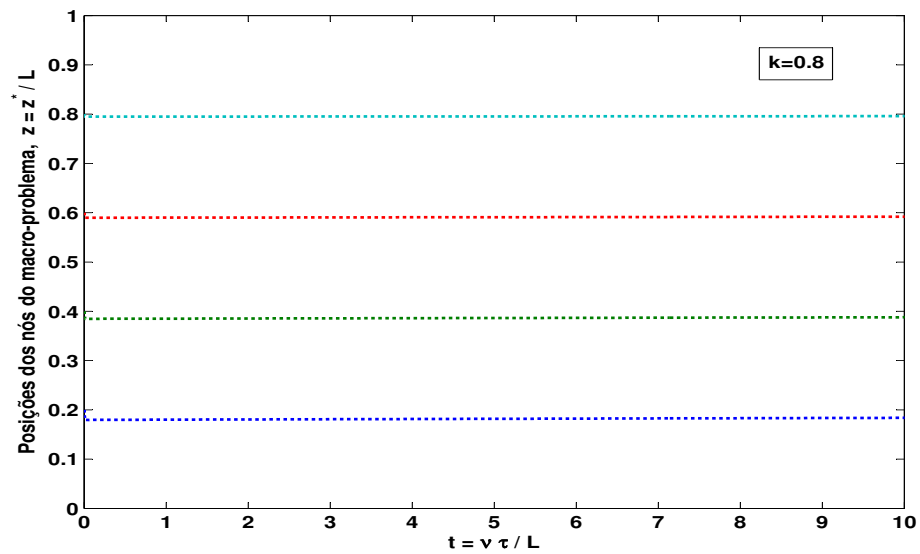


Figura 3.14: Leito fixo: posições normalizadas dos nós da malha no leito em função do tempo adimensional com $k = 0.8$

3.5.2 Adsorção em leito fixo

O modelo que se segue é apresentado em Costa (1983). O autor estudou um sistema experimental que visava a eliminação de fenóis de soluções aquosas usando para tal uma resina macrorreticulada adsorvente. Com este adsorvente a operação em regime cíclico comporta as etapas de saturação, regeneração e lavagem. No presente trabalho, estamos interessados na modelização da etapa de saturação.

Um sistema que utilize a adsorção como processo de separação é geralmente constituído por um ou vários leitos fixos operados em regime cíclico.

Para o modelo da etapa de saturação em leito fixo são considerados escoamento do tipo pistão difusional, equilíbrio representado por uma equação de Langmuir, difusão no filme à volta das partículas e difusão nos poros do adsorvente. Portanto, este modelo admite que as resistências à transferência de massa do soluto estão concentradas no filme e nos poros.

As equações às derivadas parciais que descrevem este problema são:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1 + \xi}{P_e} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - (1 + \xi) \frac{\partial c}{\partial z} - (1 + \xi) N_f (c - c_p(1, z, t)) \quad (3.41)$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial t} = \frac{(1 + \xi) N_D}{\chi + \frac{K_L Q \rho_{ap}}{(1 + K_L C_E c_p)^2}} \frac{\partial^2 c_p}{\partial r^2} + \frac{(1 + \xi) N_D}{\chi + \frac{K_L Q \rho_{ap}}{(1 + K_L C_E c_p)^2}} \frac{2}{r} \frac{\partial c_p}{\partial r} \quad (3.42)$$

As condições de fronteira a que satisfazem as variáveis dependentes são:

$$c = 1 \quad ; \quad z = 0 \quad (3.43)$$

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad ; \quad z = 1 \quad (3.44)$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial r} = 0 \quad ; \quad r = 0 \quad (3.45)$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial r} = -\frac{1}{3\xi N_D} \frac{K_L Q \rho_{ap}}{1 + K_L C_E} N_f c_p + \frac{1}{3\xi N_D} \frac{K_L Q \rho_{ap}}{1 + K_L C_E} N_f c(z, t) \quad ; \quad r = 1 \quad (3.46)$$

Por outro lado temos as seguintes condições iniciais:

$$c = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (3.47)$$

$$c_p = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (3.48)$$

Considerando a formulação geral dos problemas 1D+1D, as funções que fazem a ligação entre as duas escalas espaciais são:

$$f_3(z, t) = (1 + \xi) N_f c_p(1, z, t) \quad (3.49)$$

$$g_3(z, t) = \frac{1}{3\xi N_D} \frac{K_L Q \rho_{ap}}{1 + K_L C_E} N_f c(z, t) \quad (3.50)$$

Passamos agora à descrição das variáveis e dos parâmetros do modelo de acordo com Costa e Rodrigues (1985):

- c_0 : concentração inicial de soluto na solução livre (mg/l);

- c^* : concentração no fluido interparticular (mg/l);
- c : concentração adimensional no fluido interparticular, $c = \frac{c^*}{c_0}$;
- c_p^* : concentração nas partículas (mg/l);
- c_p : concentração adimensional nas partículas, $c_p = \frac{c_p^*}{c_0}$;
- z^* : variável espaço para o leito (m);
- z : variável espaço normalizada para o leito, $z = \frac{z^*}{l}$;
- r_0 : raio das partículas (m);
- r^* : variável espaço para as partículas (m);
- r : variável espaço adimensional para as partículas, $r = \frac{r^*}{r_0}$;
- τ : tempo de passagem (s);
- ξ : parâmetro de capacidade;
- t^* : tempo (s);
- t_{ST} : tempo estequiométrico, $t_{ST} = \tau(1 + \xi)$ (s);
- t : variável adimensional de tempo, $t = \frac{t^*}{t_{ST}}$;
- K_L : parâmetro que caracteriza a isotérmica de equilíbrio (l/mg);
- Q : capacidade máxima do adsorvente (mg/g);
- D_{pe} : difusividade efectiva nos poros (m^2/s);
- N_D : número de unidades de transferência para a difusão nos poros, $N_D = \frac{\tau D_{pe}}{r_0^2}$;
- ϵ : porosidade;
- a_p : área específica (m^{-1});
- k_f : coeficiente de transferência de massa no filme (m/s);

- N_f : número de unidades de transferência para a difusão no filme, $N_f = \frac{1-\epsilon}{\epsilon a_p k_f \tau}$;
- D_{ax} : dispersão axial (m^2/s);
- l : comprimento do leito fixo (m);
- u_i : velocidade intersticial (m/s);
- P_e : número de Peclet, $P_e = \frac{l u_i}{D_{ax}}$;
- χ : parâmetro da porosidade interna do adsorvente;
- ρ_{ap} : parâmetro da densidade aparente do adsorvente (mg/l);
- C_E : parâmetro da concentração de alimentação (mg/l).

Os parâmetros cuja variação estudamos são χ , P_e , N_f e N_D . Assim, para todas as simulações numéricas usamos os seguintes valores de parâmetros:

K_L	$4.3 \times 10^{-3} \text{ l/mg}$
Q	63.6 mg/g
χ	0.437
ρ_{ap}	537 g/l
C_E	100 mg/l

(3.51)

Quanto aos parâmetros de simulação apresentamos várias configurações que permitem perceber a importância do número de micro-problemas considerados e a importância de uma malha inicial de nós do macro-domínio bem distribuída para a obtenção de soluções numéricas suficientemente precisas. Recordar que são os nós globais do macro-domínio que definem os micro-problemas.

Em todas as simulações consideramos micro-domínios decompostos em 5 elementos finitos e com 4 pontos interiores por elemento finito. Também comuns a todas as simulações são os dados que constam da tabela (3.52).

A nossa ideia de malha de nós bem distribuída no macro-domínio não implica necessariamente uma malha uniforme. Por exemplo, as malhas referidas nas figuras (3.16) e (3.17) podem ser consideradas bem distribuídas.

Uma vez que há sensibilidade dos resultados em relação à malha do macro-domínio escolhida, temos de adoptar um critério que nos permita decidir quais são os resultados aceitáveis. A estratégia por nós adoptada é a de considerar malhas uniformes, refinar sucessivamente as malhas e de considerar atingida a precisão numérica quando a história das concentrações para um dado número de elementos finitos do macro-domínio é coincidente (2 casas decimais) com a história de concentrações obtida com um número maior de elementos finitos.

<i>INDIC</i>	11	(3.52)
$C_{m,l}^1$	10^{-5}	
$C_{m,l}^2$	0	
$C_{m,l}^3$	10^{-3}	
$C_{m,l}^4$	10^{-2}	
$C_{m,l}^5$	10^{-5}	
$C_{m,l}^6$	10^{-5}	
<i>TOL1</i>	10^{-5}	
<i>TOL2</i>	10^{-5}	
<i>NOUT</i>	500	
<i>TAU</i>	2	
<i>LTRA</i>	500	
<i>LIMP</i>	500	
<i>NHIS</i>	3	
<i>NJMAX</i>	20	

Para as figuras (3.15), (3.16), (3.17) e (3.18) consideramos os seguintes valores de parâmetros:

ξ	150
P_e	50
N_f	50
N_D	5

(3.53)

A comparação entre as figuras (3.15) e (3.16) permite perceber a importância de uma malha inicial de nós do leito bem distribuída. Isso acontece na figura (3.16) e não acontece na figura (3.15). Em ambas, o macro-domínio está decomposto em 6 elementos finitos, mas enquanto que a malha inicial da figura (3.16) permite obter resultados precisos, o mesmo já não acontece em relação à figura (3.15). Por exemplo, usando a malha inicial da figura (3.16), obtém-se para o instante $t = 1$ uma concentração à saída do leito, $c = 0.53$, enquanto que com a malha inicial da figura (3.15), essa mesma concentração é $c = 0.77$, tratando-se claramente de um resultado impreciso.

Passando às figuras (3.17) e (3.18), elas representam uma decomposição do macro-domínio num maior número de elementos finitos que nas figuras anteriores, em concreto, 7 elementos finitos. Apesar de só a malha inicial representada na figura (3.18) ser uniforme, a da figura (3.17) também pode ser considerada bem distribuída e, de facto, os resultados numéricos são precisos em qualquer dos casos.

Considerando apenas as figuras em que as malhas iniciais escolhidas conduzem a resultados precisos, percebe-se que nos primeiros instantes os nós de separação se movem ligeiramente no sentido da entrada do leito e depois não há movimento assinalável. Aquela deslocação nos primeiros instantes deve-se ao facto de no instante inicial a concentração à entrada do leito ser unitária e na proximidade da entrada ser nula. É para acompanhar depois o crescimento da concentração na proximidade da entrada do leito, que todos os nós de separação se movem ligeiramente no sentido da entrada.

Em todas estas figuras consideram-se 10 pontos interiores por elemento finito, pois como já foi dito antes, em cada elemento finito usamos os pontos interiores e os valores da concentração c_p nesses pontos, para através de interpolação polinomial de Lagrange

obter c_p em pontos de truncatura desse elemento finito. Portanto, consideramos o máximo possível de pontos interiores por elemento finito do macro-domínio. Esta preocupação não é necessária nos micro-domínios.

Nas figuras (3.19), (3.20), (3.21) e (3.22) apresentamos os resultados numéricos que permitem estudar a variação dos parâmetros ξ , N_f , N_D e P_e , respectivamente. Para o macro-domínio consideramos uma malha inicial uniforme com 7 elementos finitos e 10 pontos interiores por elemento finito. Esta malha inicial conduz a resultados precisos em todas as situações a estudar.

A figura (3.19) mostra a influência do parâmetro de capacidade. À medida que este aumenta, mais depressa a concentração à saída do leito se aproxima do valor $c = 1$, pois o valor de N_f considerado corresponde a uma pequena resistência à transferência de massa no filme.

A figura (3.20) mostra a influência da difusão no filme. À medida que a difusão no filme aumenta, as histórias de concentração movem-se no sentido de $c = 1$, tornando-se praticamente simétricas relativamente a valor de tempo normalizado. Note-se que um aumento da difusão no filme corresponde a uma diminuição da resistência à transferência de massa no filme.

A figura (3.21) mostra a influência da difusão nos poros. À medida que a difusão nos poros aumenta, as histórias de concentração movem-se no sentido de $c = 1$, tornando-se praticamente simétricas. Também aqui, um aumento da difusão nos poros corresponde a uma diminuição da resistência à transferência de massa nos poros.

A figura (3.22) mostra a influência da dispersão axial. À medida que a dispersão diminui, as histórias aproximam-se no sentido de uma assíntota (não referenciada) correspondente ao escoamento pistão.

Em relação aos tempos de computação (CPU), estes dependem do número de micro-problemas e dos valores dos parâmetros considerados. Por exemplo, nas simulações em que se consideraram 78 micro-problemas, o máximo tempo de computação despendido

em cada simulação é aproximadamente 3000s.

Fazendo simulações com número crescente de micro-problemas até 122 micro-problemas, aumentando o número de pontos para integração até $INDIC = 33$, diminuindo as tolerâncias até 10^{-9} , aumentando o número de pontos interiores por elemento finito dos micro-problemas, etc, obtém-se sempre resultados similares entre si, facto este que leva à definição do conceito de precisão. Todas aquelas acções conduzem naturalmente a tempos de computação superiores.

Por fim, inspirados no exemplo da adsorção num leito fixo apresentado por Sereno (1989), estudamos o problema considerando condição de fronteira de Danckwerts na entrada do leito e condição inicial nula em todo o domínio, isto é:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = P_e (c - 1) \quad ; \quad z = 0 \quad (3.54)$$

$$c(z, 0) = 0 \quad ; \quad z \in [0, 1] \quad (3.55)$$

Recordar que anteriormente com a condição de fronteira de Dirichlet à entrada do leito tínhamos:

$$c(0, t) = 1 \quad ; \quad t \geq 0 \quad (3.56)$$

$$c(z, 0) = 0 \quad ; \quad z \in]0, 1] \quad (3.57)$$

Considerando condição de fronteira de Danckwerts na entrada do leito, as concentrações no leito resultam ligeiramente inferiores, mas com esta diferença a fazer-se sentir somente na segunda casa decimal.

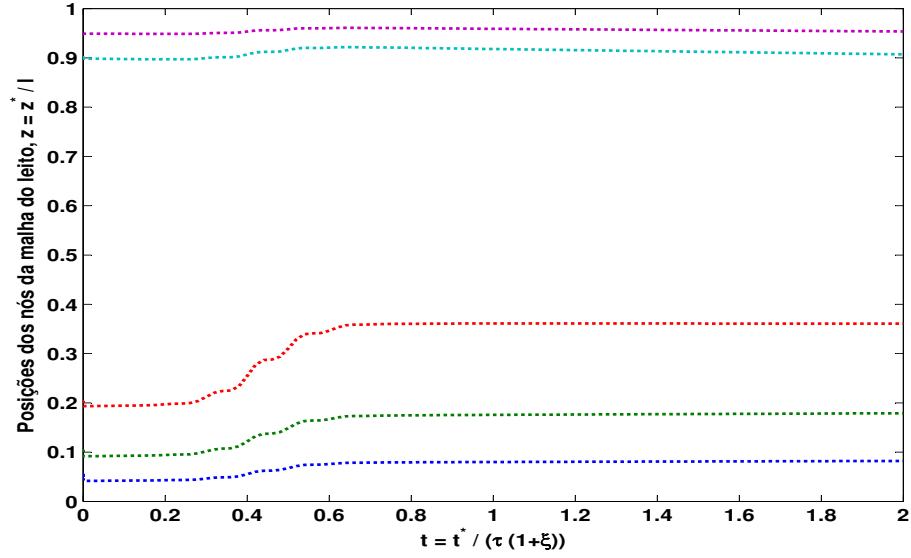


Figura 3.15: Adsorção em leito fixo: posições normalizadas dos nós da malha espacial no leito em função do tempo adimensional, se a malha inicial for constituída pelos nós $z = 0.05$, $z = 0.1$, $z = 0.2$, $z = 0.9$ e $z = 0.95$

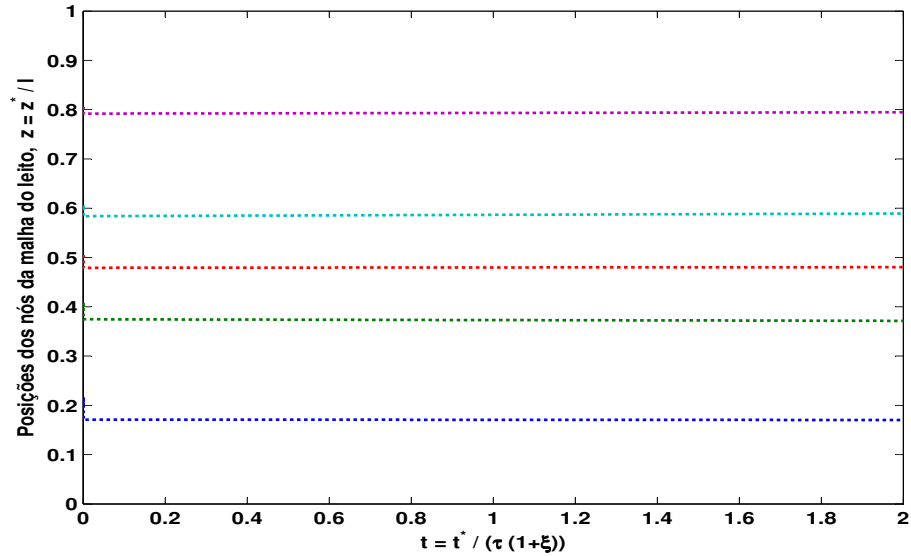


Figura 3.16: Adsorção em leito fixo: posições normalizadas dos nós da malha espacial no leito em função do tempo adimensional, se a malha inicial for constituída pelos nós $z = 0.2$, $z = 0.4$, $z = 0.5$, $z = 0.6$ e $z = 0.8$

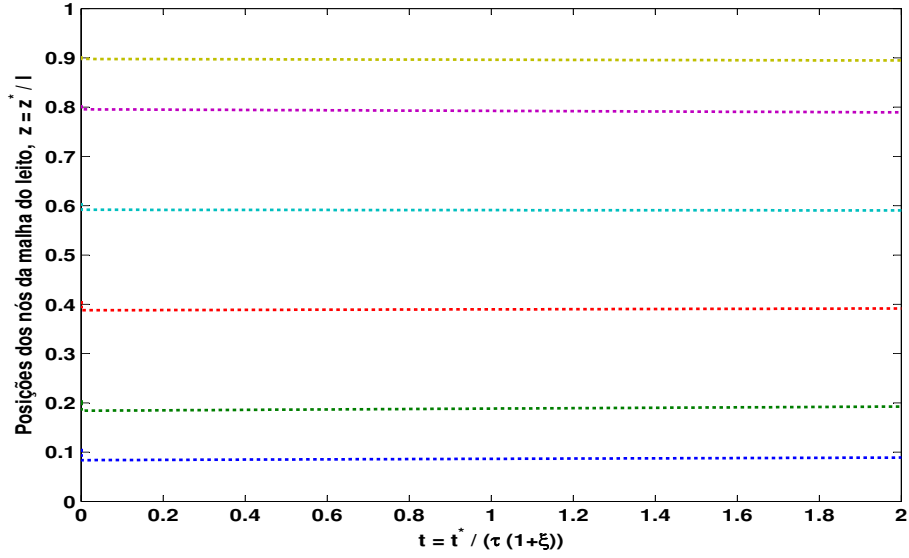


Figura 3.17: Adsorção em leito fixo: posições normalizadas dos nós da malha espacial no leito em função do tempo adimensional, se a malha inicial for constituída pelos nós $z = 0.1$, $z = 0.2$, $z = 0.4$, $z = 0.6$, $z = 0.8$ e $z = 0.9$

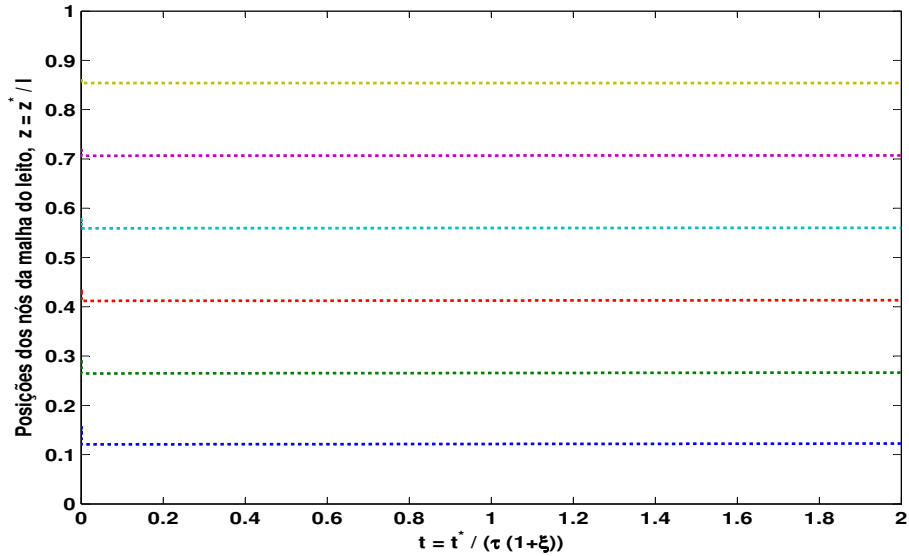


Figura 3.18: Adsorção em leito fixo: posições normalizadas dos nós da malha espacial no leito em função do tempo adimensional, se a malha inicial for constituída pelos nós $z = 0.143$, $z = 0.286$, $z = 0.429$, $z = 0.572$, $z = 0.715$ e $z = 0.858$

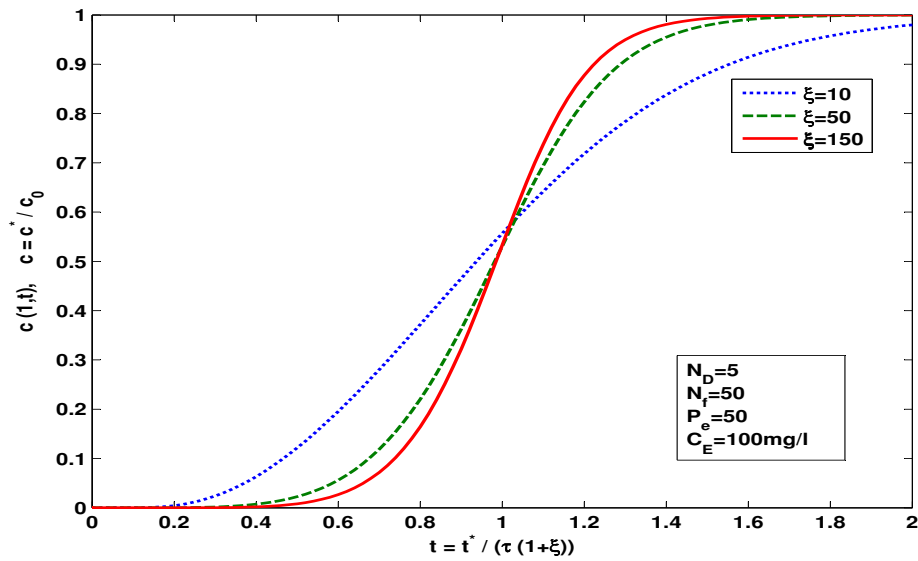


Figura 3.19: Adsorção em leito fixo: histórias de concentrações normalizadas em função do tempo adimensional à saída do leito, fazendo variar a capacidade (ξ)

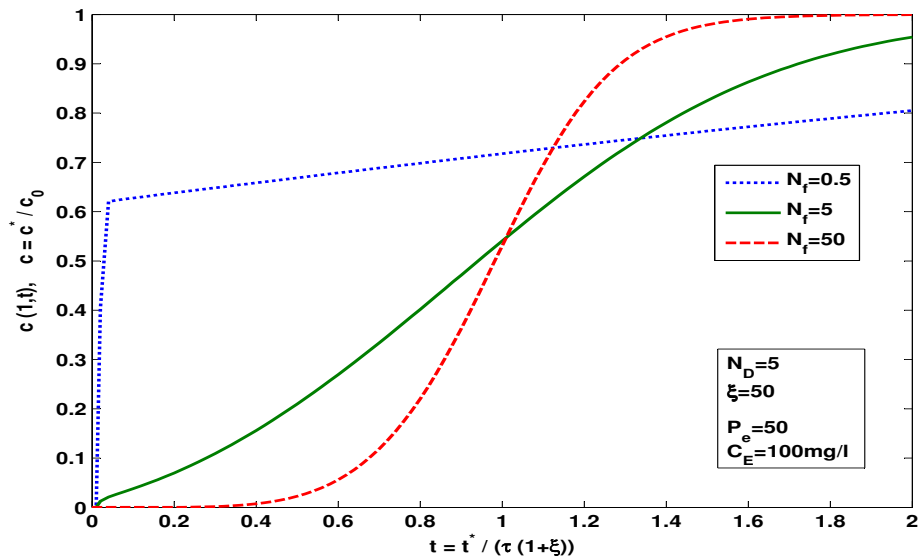


Figura 3.20: Adsorção em leito fixo: histórias de concentrações normalizadas em função do tempo adimensional à saída do leito, fazendo variar o número de unidades de transferência para a difusão no filme (N_f)

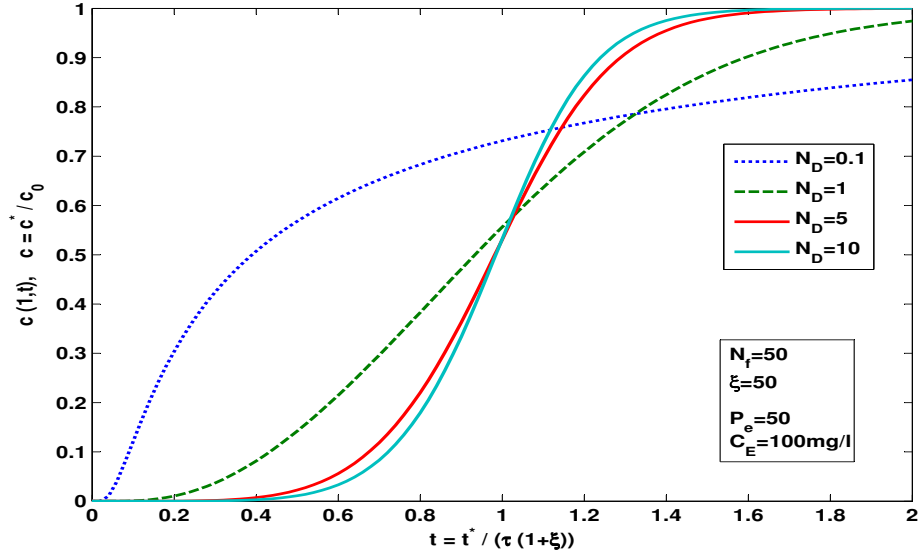


Figura 3.21: Adsorção em leito fixo: histórias de concentrações normalizadas em função do tempo adimensional à saída do leito, fazendo variar o número de unidades de transferência para a difusão nos poros (N_D)

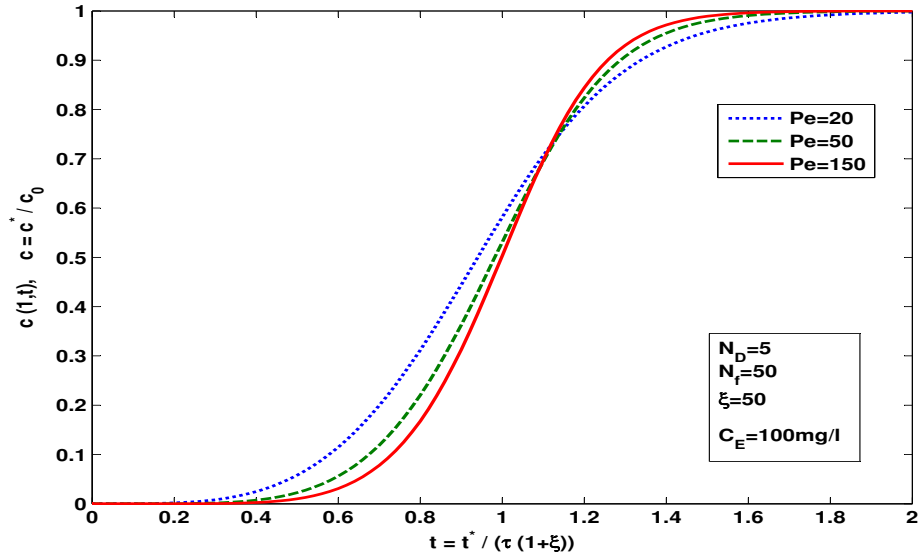


Figura 3.22: Adsorção em leito fixo: histórias de concentrações normalizadas em função do tempo adimensional à saída do leito, fazendo variar o número de Peclet (P_e)

3.5.3 Infiltração por vapor de carbono pirolítico (*Chemical vapour infiltration of pyrolytic carbon*)

O exemplo que agora apresentamos diz respeito a uma técnica importante usada no fabrico de fibras de carbono reforçado, designada por CVI (*Carbon Vapour Infiltration*). O gás precursor aqui considerado é o metano e, por via de reacções complexas, resulta o depósito de carbono em poros capilares. CVI a partir de metano é um processo homogéneo-heterogéneo em que reacções em série na fase gasosa competem com reacções na superfície dos poros.

As figuras (3.23), (3.24) e (3.25) servem para ilustrar um reactor CVI com 100mm de altura e com 5 poros situados às cotas $z = 10\text{mm}$, $z = 30\text{mm}$, $z = 50\text{mm}$, $z = 70\text{mm}$ e $z = 90\text{mm}$. Cada poro tem 1mm de diâmetro e estudamos dois cenários, um em que os poros têm 50mm de comprimento e outro em que os poros têm 100mm de comprimento.

Há um fluxo ascendente do gás precursor no reactor e reacções em série entre gases no reactor e nos poros, donde resulta o depósito de carbono que se considera ser somente nas paredes dos poros e em que a função altura do depósito de denota por $h(t, x)$.

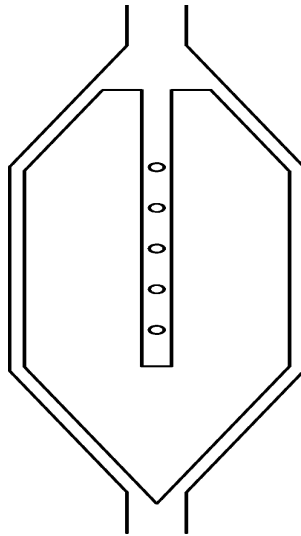


Figura 3.23: Carbono pirolítico: esquema simplificado do reactor com 5 poros

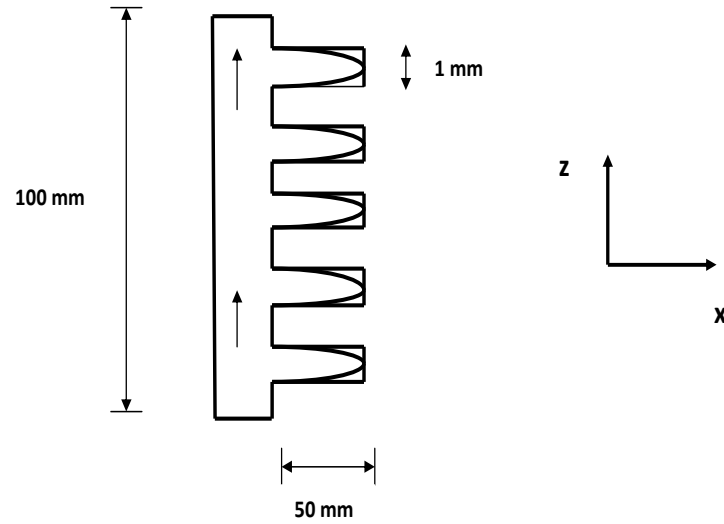


Figura 3.24: Carbono pirolítico: esquema do reactor de comprimento 100mm e com 5 poros; o diâmetro de cada poro é igual a 1mm e o comprimento é igual a 50mm ou 100mm

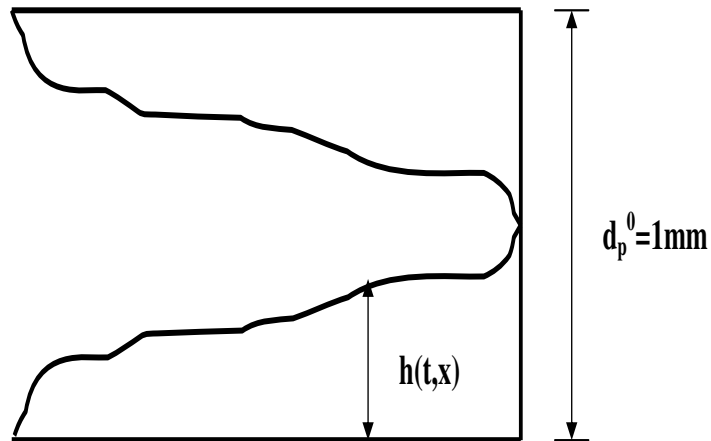


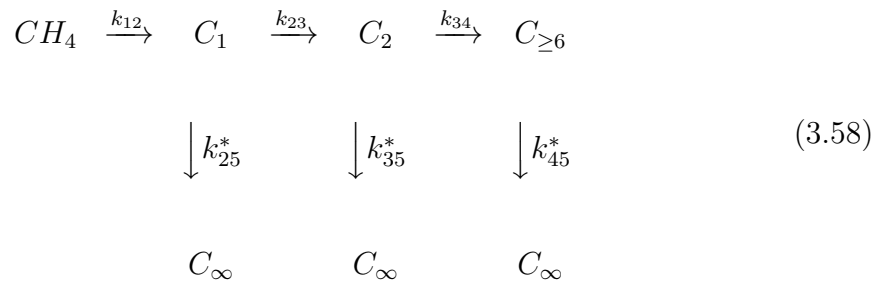
Figura 3.25: Carbono pirolítico: esquema de um poro de diâmetro d_p^0 e com altura do depósito de carbono dada por $h(t, x)$

Zhang e Hüttinger (2001) citam factores que influenciam o perfil do depósito de carbono em cada poro. A cadeia de reacção na fase gasosa, a pressão do metano, o comprimento do poro e o tempo de residência do metano fora dos poros são alguns desses factores.

Não existe um modelo perfeito que descreva CVI a partir do metano. Falta conhecer ainda algumas constantes de reacção na fase gasosa e falta conhecer melhor a cinética das reacções de superfície. Portanto, interessa fazer um estudo qualitativo da evolução do depósito de carbono nos poros ao longo do tempo e daí a importância das simulações numéricas na previsão do comportamento desses perfis.

O modelo por nós adoptado é o apresentado por Langhoff e Schnack (2008). Denotando por C_n uma classe de hidrocarbonetos com n carbonos ($C_1 = CH_3$, $C_2 = C_2H_6 \dots C_2H_6$ e $C_{\geq 6}$ são os hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos e policíclicos) e por C_∞ o carbono sólido.

Consideramos o seguinte esquema reduzido de reacções proposto por Becker e Hüttinger (1998):



As reacções homogéneas na fase gasosa dizem respeito à decomposição do metano e levam ao aparecimento de hidrocarbonetos de massa molecular crescente. Naturalmente quanto mais elevada for a massa molecular do hidrocarboneto mais baixa será a sua difusão.

Das reacções heterogéneas de superfície resulta a formação de carbono sólido. Para se

obter as constantes das taxas das reacções de superfície, há multiplicar as constantes apresentadas no esquema (3.58) relativas às reacções heterogéneas pelo rácio volume por área de superfície do poro. Este rácio diminui com o progresso da infiltração no poro.

No reactor são consideradas apenas reacções homogéneas entre os gases, enquanto que nos poros além daquelas temos as reacções heterogéneas de superfície. Na terminologia por nós usada nos problemas 1D+1D, o reactor corresponde ao macro-domínio e os poros aos micro-domínios. Neste exemplo, cada poro tem 50mm (ou 100mm) de comprimento e o reactor tem 100mm de altura. Consideramos uma colecção de cinco poros, os quais se encontram centrados nas cotas $z = 10\text{mm}$, $z = 30\text{mm}$, $z = 50\text{mm}$, $z = 70\text{mm}$ e $z = 90\text{mm}$.

Voltando ao esquema (3.58) podemos verificar que nele constam quatro espécies gasosas. A primeira espécie corresponde ao metano, a segunda à classe C_1 , a terceira à classe C_2 e a quarta à classe $C_{\geq 6}$. As concentrações destas espécies gasosas no reactor denotam-se por \tilde{c}_i e nos poros por c_i .

As equações às derivadas parciais que descrevem o problema no reactor são:

$$\frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial t} = -\nu \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial z} + \tilde{r}_i \quad ; \quad i = 1, \dots, 4 \quad (3.59)$$

Ao nível dos poros são as seguintes equações às derivadas parciais que descrevem o problema, para $i = 1, \dots, 4$:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{M_{C_\infty}}{\varrho_{C_\infty}} \left(1 + \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 \right)^{-1/2} r_{C_\infty} \quad (3.60)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial c_i}{\partial t} = & \frac{4M_{C_\infty}}{\varrho_{C_\infty}} \frac{r_{C_\infty}}{d_p^0 - 2h} \left(1 + \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 \right)^{-1/2} c_i \\
 & + 6D_i^{bin} \frac{3D_i^{bin} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + 2d_p^0 - 4h}{\left(3D_i^{bin} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2h \right)^2} \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} \\
 & + 3D_i^{bin} \frac{d_p^0 - 2h}{3D_i^{bin} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2h} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + r_i
 \end{aligned} \tag{3.61}$$

Para as equações anteriores definem-se as seguintes taxas de reacção, sendo que o índice 1 se refere a CH_4 , o índice 2 a C_1 , o índice 3 a C_2 e o índice 4 a $C_{\geq 6}$:

$$\tilde{r}_1 = -k_{12} \tilde{c}_1 \tag{3.62}$$

$$\tilde{r}_2 = k_{12} \tilde{c}_1 - k_{23} \tilde{c}_2 \tag{3.63}$$

$$\tilde{r}_3 = k_{23} \tilde{c}_2 - k_{34} \tilde{c}_3 \tag{3.64}$$

$$\tilde{r}_4 = k_{34} \tilde{c}_3 \tag{3.65}$$

$$r_1 = -k_{12} c_1 \tag{3.66}$$

$$r_2 = k_{12} c_1 - (k_{23} + k_{25}^*) c_2 \tag{3.67}$$

$$r_3 = k_{23} c_2 - (k_{34} + k_{35}^*) c_3 \quad (3.68)$$

$$r_4 = k_{34} c_3 - k_{45}^* c_4 \quad (3.69)$$

$$r_{C_\infty} = \frac{d_p^0 - 2h}{4} (k_{25}^* c_2 + k_{35}^* c_3 + k_{45}^* c_4) \quad (3.70)$$

As condições de fronteira a que satisfazem as variáveis dependentes no reactor são:

$$\tilde{c}_1 = \frac{p}{RT} \quad ; \quad z = 0 \text{ mm} \quad (3.71)$$

$$\tilde{c}_2 = 0 \quad ; \quad z = 0 \text{ mm} \quad (3.72)$$

$$\tilde{c}_3 = 0 \quad ; \quad z = 0 \text{ mm} \quad (3.73)$$

$$\tilde{c}_4 = 0 \quad ; \quad z = 0 \text{ mm} \quad (3.74)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_1}{\partial z} = 0 \quad ; \quad z = 100 \text{ mm} \quad (3.75)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_2}{\partial z} = 0 \quad ; \quad z = 100 \text{ mm} \quad (3.76)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_3}{\partial z} = 0 \quad ; \quad z = 100 \text{ mm} \quad (3.77)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_4}{\partial z} = 0 \quad ; \quad z = 100 \text{ mm} \quad (3.78)$$

As condições de fronteira a que satisfazem as variáveis dependentes nos poros são as seguintes para $i \in \{1, 2, 3, 4\}$:

$$c_i = \tilde{c}_i|_{z=9.5} \quad ; \quad x = 0 \text{ mm} \quad (3.79)$$

$$c_i = \tilde{c}_i|_{z=29.5} \quad ; \quad x = 0 \text{ mm} \quad (3.80)$$

$$c_i = \tilde{c}_i|_{z=49.5} \quad ; \quad x = 0 \text{ mm} \quad (3.81)$$

$$c_i = \tilde{c}_i|_{z=69.5} \quad ; \quad x = 0 \text{ mm} \quad (3.82)$$

$$c_i = \tilde{c}_i|_{z=89.5} \quad ; \quad x = 0 \text{ mm} \quad (3.83)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} = 0 \quad ; \quad x = l \text{ mm} \quad (3.84)$$

Portanto, as concentrações das espécies gasosas à entrada de cada poro igualam as concentrações das mesmas espécies gasosas no reactor na cota correspondente ao poro.

Esta ligação entre as duas escalas não segue a formulação geral dos problemas 1D+1D apresentada anteriormente, mas é simples de implementar e acontece numa das fronteiras dos micro-domínios.

As equações (3.84) repetem-se para todos os poros e não se impõem condições de fronteira à função altura do depósito de carbono, nem à entrada nem à saída dos poros.

Quanto às condições iniciais, considera-se somente não nula a concentração do gás precursor. Assim, no reactor consideramos as seguintes condições iniciais:

$$\tilde{c}_1 = \frac{p}{RT} \quad ; \quad t = 0 \quad (3.85)$$

$$\tilde{c}_2 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (3.86)$$

$$\tilde{c}_3 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (3.87)$$

$$\tilde{c}_4 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (3.88)$$

Nos poros temos as seguintes condições iniciais:

$$h = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (3.89)$$

$$c_1 = \frac{p}{RT} \quad ; \quad t = 0 \quad (3.90)$$

$$c_2 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (3.91)$$

$$c_3 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (3.92)$$

$$c_4 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad (3.93)$$

Passamos agora à descrição das variáveis e dos parâmetros do modelo:

- \tilde{c}_i : concentração da i -ésima espécie gasosa no reactor com $i = 1, \dots, 4$ (mol/mm³);
- c_i : concentração i -ésima espécie gasosa nos poros com $i = 1, \dots, 4$ (mol/mm³);

- h : altura do depósito de carbono nos poros (mm);
- z : variável espaço para o reactor (mm);
- x : variável espaço para os poros (mm);
- t : variável tempo (s);
- M_{C_∞} : massa molar carbono sólido (kg/mol);
- ρ_{C_∞} : densidade carbono sólido (kg/mm³);
- d_p^0 : diâmetro de cada poro (mm);
- D_i^{bin} : coeficiente de difusão binário da i -ésima espécie gasosa com $i = 1, \dots, 4$ (mm²s⁻¹);
- M_i : massa molar da i -ésima espécie gasosa com $i = 1, \dots, 4$ (kg);
- k_{ij} : constantes das taxas de reacção gasosa homogénea (s⁻¹);
- k_{j5}^* : constantes das taxas de reacção heterogénea de superfície (s⁻¹);
- R : constante universal dos gases perfeitos (mm³PaK⁻¹mol⁻¹);
- T : temperatura (K);
- ν : coeficiente de convecção no reactor (mm/s);
- p : pressão (Pa);
- l : comprimento do poro (mm).

Os parâmetros cuja variação estudamos são o comprimento do poro e o tempo de residência do metano fora dos poros (coeficiente de convecção). Assim, para todas as simulações numéricas usamos os valores de parâmetros da tabela (3.94):

M_{C_∞}	0.012 kg/mol
ϱ_{C_∞}	2.2×10^{-6} kg/mm ³
d_p^0	1 mm
D_1^{bin}	0.00316×10^6 mm ² s ⁻¹
D_2^{bin}	0.003212×10^6 mm ² s ⁻¹
D_3^{bin}	0.0025×10^6 mm ² s ⁻¹
D_4^{bin}	0.0006×10^6 mm ² s ⁻¹
M_1	0.016 kg/mol
M_2	0.015 kg/mol
M_3	0.026 kg/mol
M_4	0.078 kg/mol
R	8.314472×10^9 mm ³ PaK ⁻¹ mol ⁻¹
k_{12}	0.71527076 s ⁻¹
k_{23}	2760.3689 s ⁻¹
k_{34}	3.650991 s ⁻¹
k_{25}^*	0.40765768 s ⁻¹
k_{35}^*	0.59139489 s ⁻¹
k_{45}^*	0.29912904 s ⁻¹
T	1373.15 K
p	10 ⁴ Pa

(3.94)

Quanto aos parâmetros de simulação, queremos uma colecção que nos permita um estudo mais qualitativo do que quantitativo das soluções. Isto porque é expectável um tempo de computação elevado, mormente devido a dois factores. Em primeiro lugar, sendo a técnica CVI muito lenta, o intervalo de tempo a integrar tem uma amplitude muito grande. Por outro lado, o nosso método é uma ferramenta integrada permitindo calcular simultaneamente as soluções no reactor e nos poros, o que naturalmente aumenta o tempo de computação.

Por forma a estudar a variação de parâmetros em tempo útil, não se consideram tolerâncias tão estreitas quanto o desejado e também o número de pontos interiores por elemento finito no reactor (macro-domínio) é inferior ao considerado nos exemplos de aplicação prévios.

Outro factor que eleva o tempo de computação é a normalização de variáveis. Neste exemplo em particular, o nosso método parece não lidar bem com a normalização de variáveis, donde esta não foi tomada em conta, o que por sua vez obrigou a um maior cuidado no tratamento das unidades de medida e a uma atenção redobrada às diversas ordens de grandeza das variáveis do problema.

Assim, em todas as simulações consideramos o macro-domínio decomposto em 5 elementos finitos e com 5 pontos interiores por elemento finito, enquanto que os micro-domínios são decompostos em 5 elementos finitos e com 10 pontos interiores por elemento finito. Comuns a todas as simulações são os dados que constam das tabelas (3.95) e (3.96).

$INDIC$	11
$C_{m,l}^1$	10^{-5}
$C_{m,l}^2$	0
$C_{m,l}^3$	10^{-3}
$C_{m,l}^4$	10^{-2}
$C_{m,l}^5$	10^{-5}
$C_{m,l}^6$	10^{-5}
$TOL1$	10^{-7}
$TOL2$	10^{-5}
$NOUT$	1000
TAU	5.4×10^6
$LTRA$	5400
$LIMP$	5400

(3.95)

$NHIS$	2
$NJMAX$	20

(3.96)

Seguidamente, apresentamos os resultados correspondentes aos valores de parâmetros $l = 50\text{mm}$, $l = 100\text{mm}$, $\nu = 0.1 \times 10^3\text{mm/s}$ e $\nu = 0.05 \times 10^3\text{mm/s}$. Traçam-se os perfis do depósito de carbono sólido nos poros ao fim de $2.7 \times 10^6\text{s}$ ($750h$) e ao fim de $5.4 \times 10^6\text{s}$ ($1500h$). As figuras (3.26), (3.27), (3.28) e (3.29) dizem respeito ao caso em que os poros têm 50mm de comprimento. Para as figuras (3.30), (3.31), (3.32) e (3.33) os poros são considerados com 100mm de comprimento.

Fixando o parâmetro relativo ao comprimento do poro, podemos concluir que quanto menor for a velocidade de convecção no reactor, mais carbono se deposita nos poros. Já o modo como crescem estes perfis depende do comprimento dos poros. Por exemplo, para os dois poros situados às cotas mais baixas, no caso de esses poros terem 50mm de comprimento os níveis de depósito de carbono tendem a aproximar-se, o que não acontece no caso de os poros terem 100mm de comprimento. Se por outro lado fixarmos a velocidade de convecção no reactor, podemos concluir que com o aumento do comprimento dos poros decresce o depósito de carbono na superfície dos poros, à excepção do poro sito à cota mais baixa quando a velocidade no reactor é $0.1 \times 10^3\text{mm/s}$. Para esta velocidade mais elevada no reactor, o depósito de carbono no poro sito à cota mais baixa é reduzido no caso de o poro ter 50mm de comprimento.

Em todas as figuras, os perfis são quase constantes. Isto deve-se às condições iniciais por nós escolhidas e à não imposição de condições de fronteira à altura do depósito de carbono nos poros. Nas figuras (3.34) e (3.35) podemos ver a influência do coeficiente de convecção (ν) na evolução das concentrações das espécies gasosas no reactor. Na figura (3.34) exibem-se os perfis de concentrações das espécies gasosas no reactor ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.1 \times 10^3\text{mm/s}$. Na figura (3.35) exibem-se os perfis de concentrações das espécies gasosas no reactor ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.05 \times 10^3\text{mm/s}$.

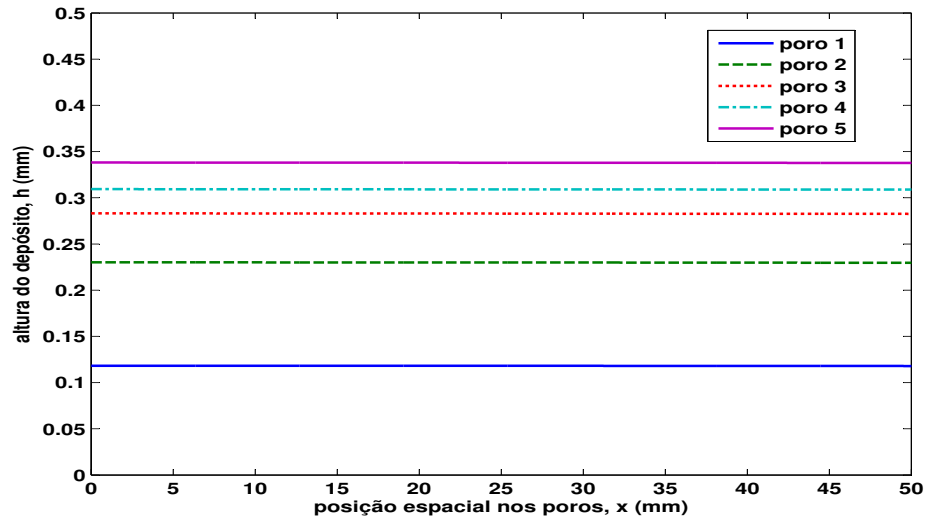


Figura 3.26: Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $750h$ com convecção no reactor $\nu = 0.1 \times 10^3 mm/s$

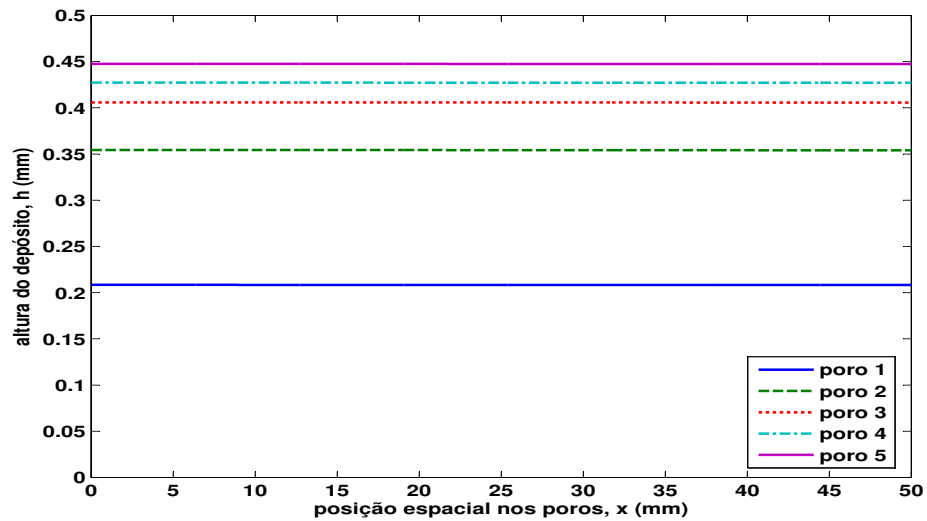


Figura 3.27: Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.1 \times 10^3 mm/s$

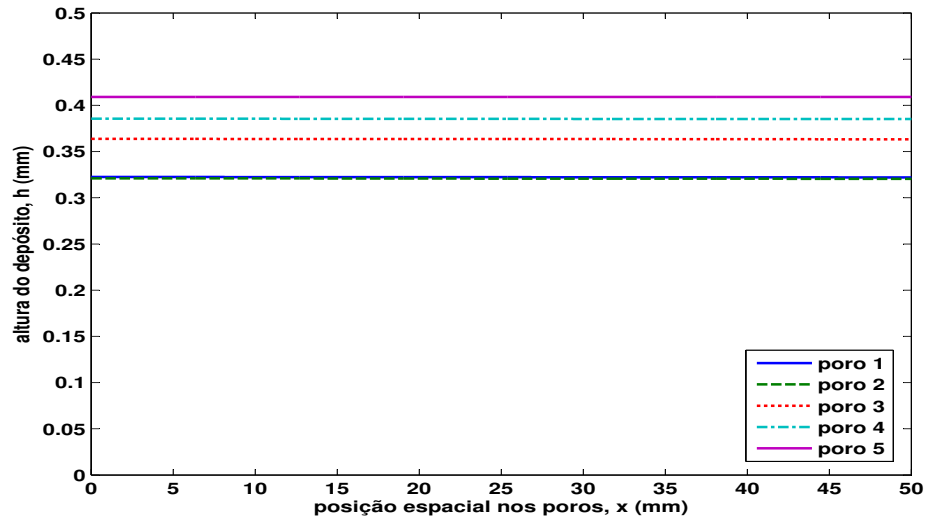


Figura 3.28: Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $750h$ com convecção no reactor $\nu = 0.05 \times 10^3 mm/s$

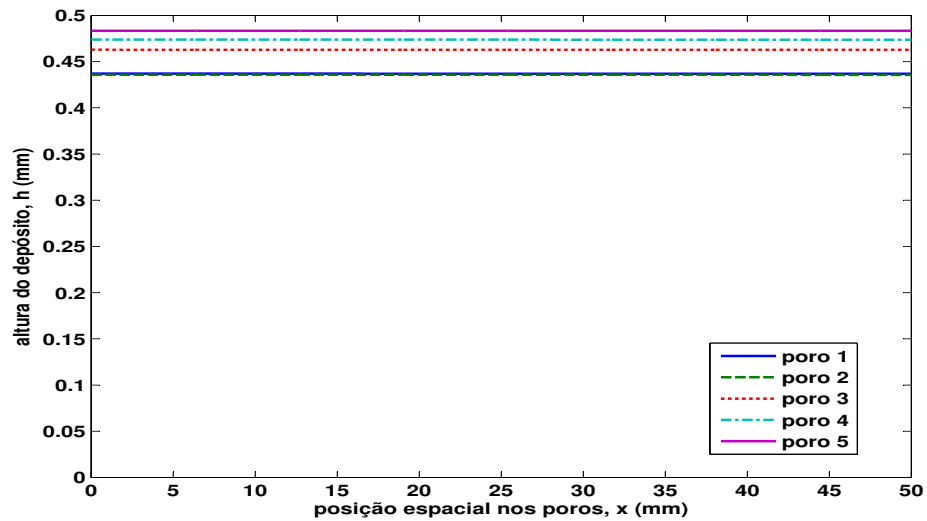


Figura 3.29: Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.05 \times 10^3 mm/s$

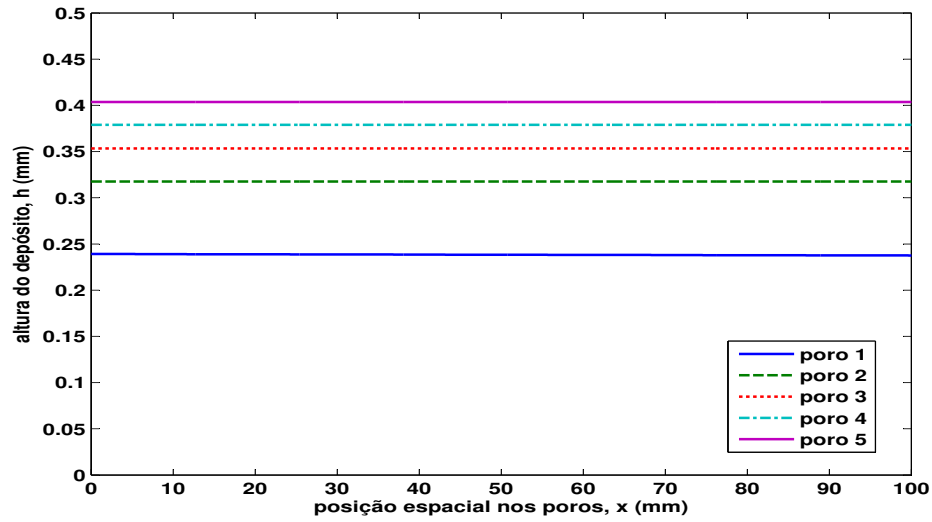


Figura 3.30: Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $750h$ com convecção no reactor $\nu = 0.05 \times 10^3 mm/s$

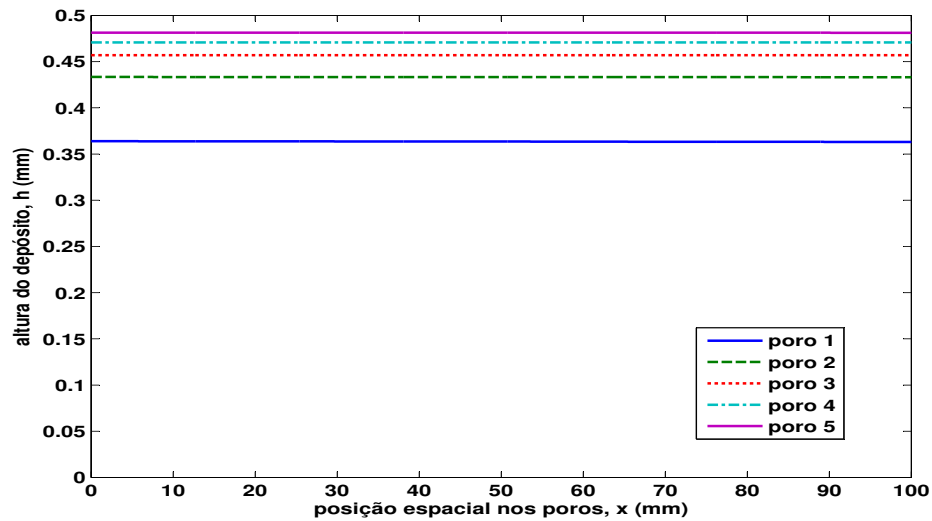


Figura 3.31: Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.05 \times 10^3 mm/s$

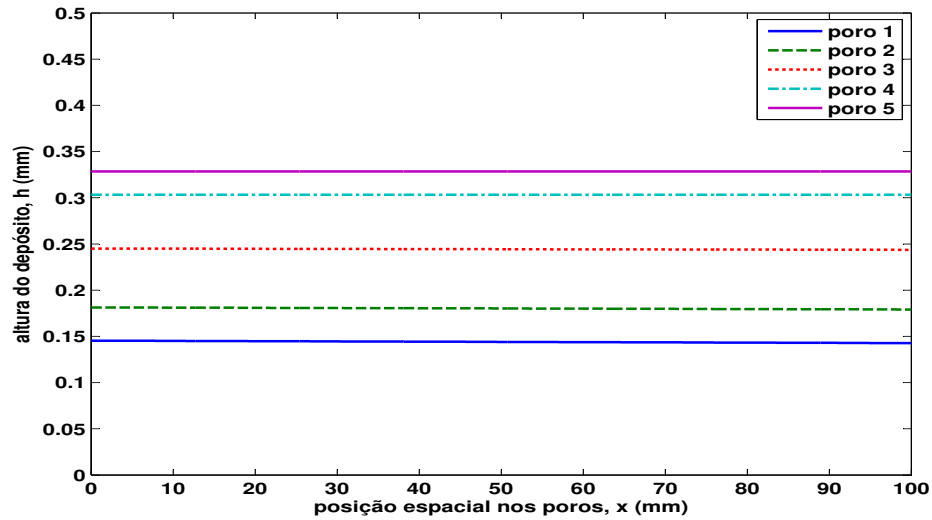


Figura 3.32: Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $750h$ com convecção no reactor $\nu = 0.1 \times 10^3 mm/s$

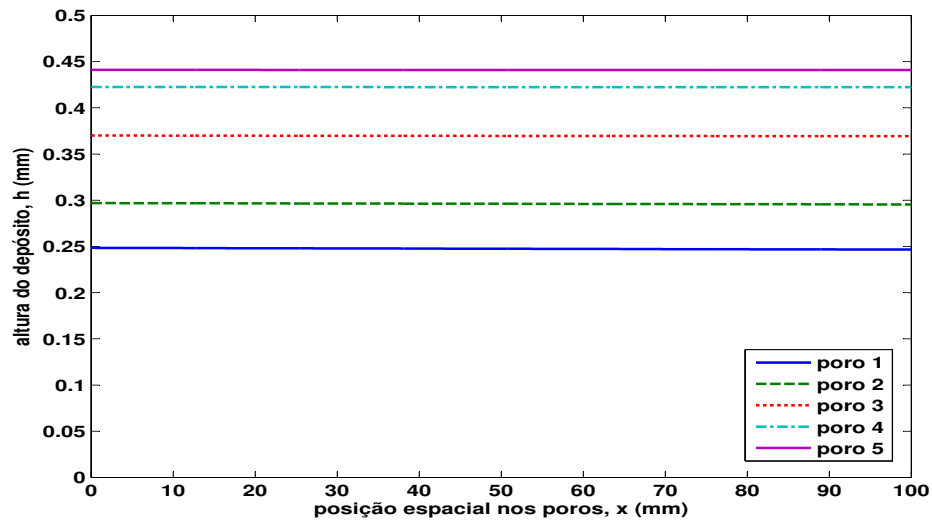


Figura 3.33: Carbono pirolítico: perfis depósito carbono nos poros em mm ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.1 \times 10^3 mm/s$

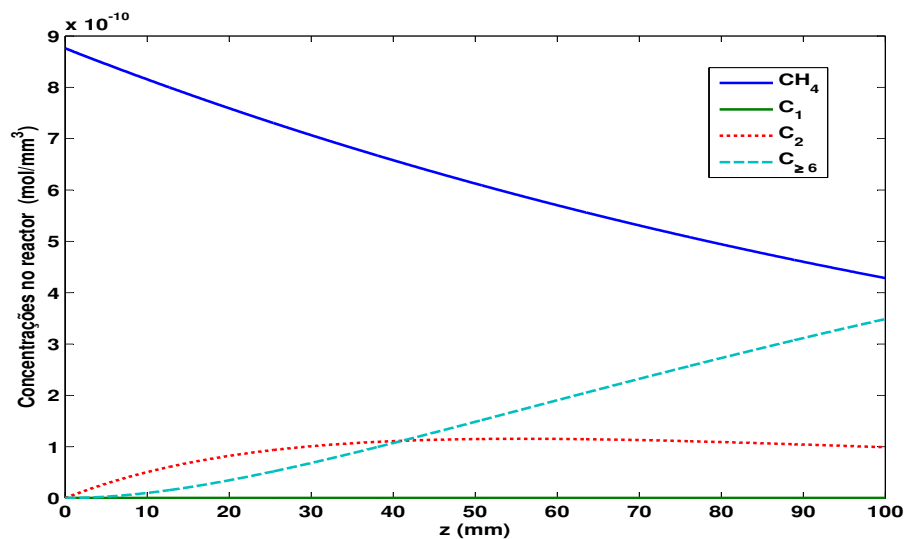


Figura 3.34: Carbono pirolítico: perfis de concentrações (mol/mm^3) das espécies gasosas no reactor ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.1 \times 10^3 mm/s$

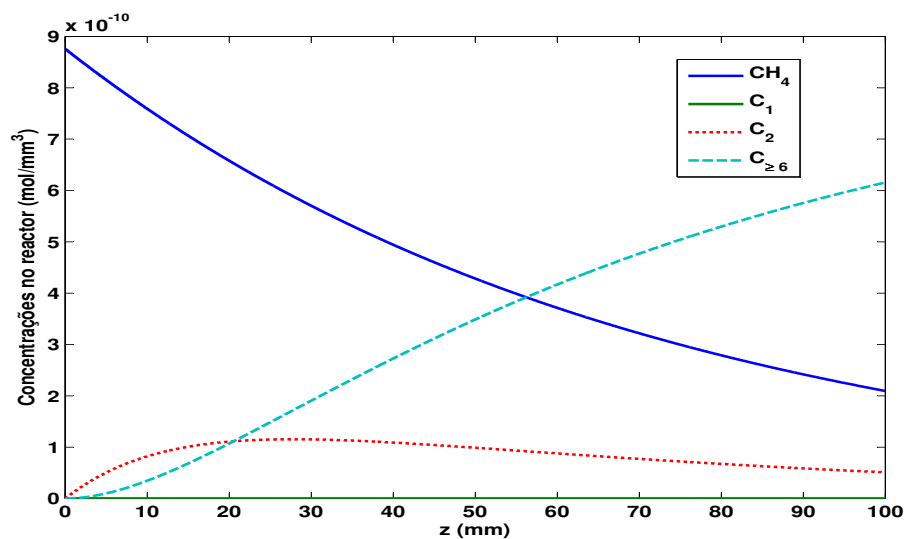


Figura 3.35: Carbono pirolítico: perfis de concentrações (mol/mm^3) das espécies gasosas no reactor ao fim de $1500h$ com convecção no reactor $\nu = 0.05 \times 10^3 mm/s$

Capítulo 4

Conclusões e trabalho futuro

O nosso trabalho inspirou-se em duas variantes do Método dos Elementos Finitos Móveis (MEFM) propostas por Sereno (1989) e Robalo (1998). Em ambas aceitam-se malhas espaciais independentes umas das outras, a aproximação polinomial em cada elemento finito é de grau arbitrário e os pontos interiores para a interpolação são obtidos como no método da colocação ortogonal. A segunda variante inclui ainda a hipótese de existir uma fronteira móvel sujeita as condições de fronteira do tipo não linear.

Apresentamos duas novas formulações do MEFM. A primeira formulação aplica-se a problemas de domínio espacial 1D com um número arbitrário de fronteiras móveis. A segunda formulação aplica-se a problemas evolutivos 1D+1D, de domínio espacial bidimensional, mas cuja estrutura específica permite a formulação de um código numérico baseado no MEFM a 1D.

Em relação às conclusões apresentadas pelos autores Sereno (1989) e Robalo (1998), queremos reforçar algumas e relativizar outras.

Começamos por confirmar a ideia de que o utilizador do MEFM deve ter uma noção, pelo menos qualitativa, de como as soluções dos problemas evoluem ao longo do tempo. Só assim é possível definir malhas espaciais iniciais e graus de aproximação polinomial

nos elementos finitos adequados aos problemas em questão. Em muitos dos problemas objecto do nosso estudo, considerámos malhas iniciais uniformes ficando, portanto, por decidir em cada problema, o número de elementos finitos e o número de pontos interiores por elemento finito para a interpolação polinomial.

Quanto ao tempo de computação despendido em cada simulação numérica, queremos relativizar as conclusões daqueles dois autores. Outros factores que não os métodos numéricos influenciam o tempo de computação como, por exemplo, a performance do processador ou o compilador da linguagem FORTRAN, que é a linguagem de programação utilizada.

Nas nossas simulações numéricas usámos dois processadores, CPU 3.00GHz e CPU 2.00GHz, e dois compiladores de linguagem FORTRAN, Intel® Fortran Compiler e G95 (software livre). Para ilustrarmos a importância destes dois factores, damos o exemplo do problema da adsorção em leito fixo, no qual para uma determinada configuração de parâmetros obtivemos os seguintes tempos de computação:

<i>PROCESSADOR COMPILADOR</i>	<i>TEMPO</i>
3.00GHz G95	3000s
2.00GHz G95	3950s
3.00GHz INTEL®	1250s

Por uma questão de coerência todos os valores de tempo CPU revelados na tese correspondem ao processador CPU 3.00GHz e ao compilador G95.

Outro assunto que foi relativizado no nosso trabalho diz respeito à sensibilidade da escolha dos parâmetros empíricos correctores do movimento dos nós. Foi considerada a mesma colecção de parâmetros para todos os problemas estudados. Naturalmente, escolhas distintas de parâmetros implicam trajectórias diferentes dos nós de separação. Não obstante, a colecção de parâmetros que escolhemos nunca originou cruzamento de nós e as soluções dos problemas foram sempre boas.

Poderá ter a ver com os problemas estudados em específico ou com o facto de considerarmos tolerâncias mais estreitas no cálculo das abcissas dos nós de separação, com valores entre 10^{-7} e 10^{-9} , contra os valores entre 10^{-3} e 10^{-5} usados pelos autores Sereno (1989) e Robalo (1998). Por outro lado, nalguns casos considerámos elementos finitos com o máximo admitido de pontos interiores, ou seja, 10 pontos interiores. Esta escolha poderá levar a uma certa rigidez de movimento dos nós de separação, donde eles nunca vieram a cruzar-se.

O facto de actualmente estarem disponíveis melhores infra-estruturas de computação, faz com que possamos considerar para cada problema um maior número de elementos finitos e um maior número de pontos interiores por elemento finito, sem que isso tenha consequências drásticas no tempo de computação.

Por fim explanamos duas ilações muito importantes das nossas novas formulações do MEFM.

A primeira prende-se com a questão da inicialização numérica no caso de existirem fronteiras móveis no domínio espacial. Consideramos uma fronteira móvel como um nó de separação e dado que um nó de separação não pode coincidir com outro nem com um extremo fixo, há que ter um cuidado extra quando no instante inicial coincidem dois desses nós espaciais. Partindo quer das condições de fronteira e da condição inicial, quer da solução de estado pseudo estacionário conseguimos inicializar a simulação numérica de forma adequada à obtenção de resultados precisos.

A segunda conclusão diz respeito aos problemas evolutivos 1D+1D. Estes implicam sempre um maior custo numérico, porque sendo bidimensionais há mais equações diferenciais ordinárias (EDO's) a integrar. Da forma como procedemos à discretização das duas escalas e como está incorporada a ligação entre as duas escalas nas equações e nas condições de fronteira, tivemos de considerar sempre um número substancial de elementos finitos na escala maior e todos os elementos finitos com 10 pontos interiores. Quando possível considerámos tolerâncias menos estreitas para cálculo dos nós e respectivas ordenadas, com valores entre 10^{-5} e 10^{-7} e considerámos um valor

mínimo de $INDIC = 11$ referente aos pontos de quadratura na escala maior. Assim obtivemos tempos de computação inferiores, o que foi importante para estudar em tempo útil um leque de valores mais variado dos parâmetros específicos dos problemas.

Em todos os exemplos estudados consideramos que encontrámos boas soluções, com tempos de computação aceitáveis. Para os casos em que não havia uma maneira de aferir directamente a qualidade das nossas soluções, ficamos pelo menos satisfeitos com a maneira coerente como elas reagiram a variações de diversos parâmetros.

No futuro, pretendemos implementar alterações semelhantes ao que foi feito para o MEFM a 1D, mas agora no caso do MEFM a 2D, esperando ter ao nosso dispor uma infra-estrutura mais moderna de computação que nos permita obter bons tempos de computação. Ainda em relação ao MEFM a 1D pretendemos estudar a hipótese de uma análise do erro, que actualmente só conhecemos para casos mais simples de problemas lineares (Pan (2000)).

Referências

- Baines, M. J. (1994). *Moving Finite Elements*. Oxford University Press Inc., New York, USA.
- Barry, S. I. e Caunce, J. (2008). Exact and numerical solutions to a stefan problem with two moving boundaries. *Applied Mathematical Modelling*, 32(1):83–98.
- Becker, A. e Hüttinger, K. J. (1998). Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon - IV pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime. *Carbon*, 36(3):213–224.
- Carabin, P. e Berk, D. (1992). Analysis and modelling of the isothermal and non-isothermal shrinking core model with non-linear kinetics. *Chemical Engineering Science*, 47(9-11):2499–2504.
- Carlson, N. e Miller, K. (1998). Design and application of a gradient-weighted moving finite element code I: in one dimension. *SIAM Journal of Scientific Computation*, 19(3):728–765.
- Coimbra, M. C. (2000). Método dos elementos finitos móveis : Aplicação a sistemas de equações de derivadas parciais bidimensionais. PhD Thesis, FEUP, Portugal.
- Coimbra, M. C., Sereno, C., e Rodrigues, A. (2003). A moving finite element method for the solution of two-dimensional time-dependent models. *Applied Numerical Analysis*, 44:449–469.
- Costa, C. e Rodrigues, A. (1985). Design of cyclic fixed-bed adsorption processes, part I: Phenol adsorption on polymeric adsorbents. *AIChE Journal*, 31(10):1645–1654.

- Costa, C. A. V. (1983). Dinâmica de processos cíclicos: Adsorção e parametric pumping. Tese de Doutorado, FEUP.
- Crank, J. (1984). *Free and Moving Boundary Problems*. Oxford University Press Inc., New York, USA.
- Djomehri, M. J. e George, J. H. (1988). Application of the moving finite element method to moving boundary stefan problems. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 71(2).
- Duarte, B. P. M. e Portugal, A. A. T. G. (1995). Moving finite elements method applied to the solution of front reaction models: Causticizing reaction. *Computers Chemical Engineering*, 19(1):421–426.
- Esen, A. e Kutluay, S. (2004). A numerical solution of the stefan problem with a neumann-type boundary condition by enthalpy method. *Applied Mathematics and Computation*, 148(2):321–329.
- Hindmarsh, A. C. (1980). Lsode and lsodi, two new initial value ordinary differential equation solvers. *ACM SIGNUM Newsletter*, 15(4):10 – 11.
- Hubbard, M., Baines, M., e Jimack, P. (2009). Consistent dirichlet boundary conditions for numerical solution of moving boundary problems. *Applied Numerical Mathematics*, 59(6):1337–1353.
- Kutluay, S., Bahadir, A. R., e Özde, A. (1997). The numerical solution of one-phase classical stefan problem. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 81(1):135–144.
- Kutluay, S. e Esen, A. (2004). An isotherm migration formulation for one-phase stefan problem with a time dependent neumann condition. *Applied Mathematics and Computation*, 150(1):59–67.
- Langhoff, T.-A. e Schnack, E. (2008). Modelling chemical vapour infiltration of

- pyrolytic carbon as moving boundary problem. *Chemical Engineering Science*, 63(15):3948–3959.
- Lei, Y. Q., Wang, C. S., Yang, X. G., Pan, H. G., Wu, J., e Wang, Q. D. (1995). A mathematical model for the cycle life of hydride electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 231(1-2):611–615.
- Miller, K. (1981). Moving finite elements II. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 18(6):1033–1057.
- Miller, K. (1983). Alternate modes to control the nodes in the moving finite element method. *Adaptive computational methods for partial differential equations, Proc. Workshop, College Park/Md. 1983*, pages 165–182.
- Miller, K. e Miller, R. N. (1981). Moving finite elements I. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 18(6):1019–1032.
- Mitchell, S. L. e Vynnycky, M. (2009). Finite-difference methods with increased accuracy and correct initialization for one-dimensional stefan problems. *Applied Mathematics and Computation*, 215(4):1609–1621.
- Mota, J. P. B., Saadjan, E., Tondeur, D., e Rodrigues, A. E. (1997). On the numerical solution of partial differential equations with two spatial scales. *Computers Chemical Engineering*, 21(4):387–397.
- Pan, J. (2000). Simplification and error analysis for moving finite element methods. PhD Thesis, Memorial University of Newfoundland, Canada.
- Robalo, R., do Carmo Coimbra, M., e Rodrigues, A. (2006). Modeling time-dependent partial equations with moving boundaries by the moving finite element method. In *European Conference on Computational Mechanics, Solids, Structures and Coupled Problems in Engineering, C.A. Mota Soares et.al. (eds.), Lisbon, Portugal*.
- Robalo, R., Sereno, C., Coimbra, M. C., e Rodrigues, A. (2005). The numerical

- solution of moving boundary problems using the moving finite element method. *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, 15:79.
- Robalo, R. J. M. (1998). Método dos elementos finitos móveis: Aplicação a sistemas com fronteiras móveis. Tese de Mestrado, Universidade da Beira Interior.
- Sereno, C. A. A. (1989). Método dos elementos finitos móveis: Aplicações em engenharia química. Tese de Doutoramento, FEUP.
- Subramanian, V. R., Ploehn, H. J., e White, R. E. (2000). Shrinking core model for the discharge of a metal hydride electrode. *Journal of Electrochemical Society*, 147(8):2868–2873.
- Tana, T., Chen, Y., e Chena, H. (2008). A diffusion controlling duplex-layer oxidation model with scale removal in oxygen containing liquid metal flow. *Computational Materials Science*, 44(2):750–759.
- Wacher, A., Sobey, I., e Miller, K. (2005). String gradient weighted moving finite elements. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 47:1329–1336.
- Zhang, W. e Hüttinger, K. J. (2001). Chemical vapor infiltration of carbon - revised: Part I: Model simulations. *Carbon*, 39(7):1013–1022.
- Zhao, S. e Chen, Y. (2008). Mixed moving finite element method. *Applied Mathematics and Computation*, 196(1):381–391.
- Zhijun, T. (2005). Moving mesh finite volume method and its applications. PhD Thesis, Hong Kong Baptist University.